N° C.N.R.S. A.O. 7 419

Aix Marseille

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Marc Arthur **DELMAS**

ETUDE PAR SPECTROMETRIE MÖSSBAUER ET PAR RESONANCE DE L'ETAIN 119 DE DERIVES ETHYLES DE L'ETAIN IV.

Soutenue le 20 Septembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM. A. GUILLEMONAT — *Président*

J.C. MAIRE
J. VALADE, Professeur à l'Université de Bordeaux I
E.J. VINCENT

Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545820_0004

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Marc Arthur **DELMAS**

ETUDE PAR SPECTROMETRIE MÖSSBAUER ET PAR RESONANCE DE L'ETAIN 119 DE DERIVES ETHYLES DE L'ETAIN IV.

Soutenue le 20 Septembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM. A. GUILLEMONAT — *Président*

J.C. MAIRE
J. VALADE, Professeur à l'Université de Bordeaux I
E.J. VINCENT

Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

M.M.	J. VALENSI	Mécanique Expérimentale des Fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J. METZGER	Chimie organique
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALE	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	M. PERROT	Physique
	P. QUEZEL	Botanique
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie théorique
	S. TAXI (Mme)	Géologie historique
	F. TESSIER	Géologie générale
	M.L. FURNESTIN (Mme)	Biologie animale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique

M.M.	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAISSE	Mathématiques
	C. BLANCHARD (Mme)	Mathématiques
	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
	C. CLARION (Mle.)	Mécanique des fluides
	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	J.C. MAIRE	Chimie
	M. SIMON	Physiologie animale
	J. MANDELBROJT	Physique
	J.P. DAVID	Physique
	M. BIZOUARD	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.M.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	R. CHANDEBOIS (Mle)	Biologie animale
	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique
	F. PECAUT (Mme)	Mathématiques (Avignon)
	J. HENNEQUIN	Electronique
	S. GUEIRARD (Mle)	Pétrographie
	C. FEUGEAS	Chimie
	J. CABANE	Chimie
	G. RASIGNI	Physique
	S. COMBET	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. CADILHAC	Physique
	B. WAEGELL	Chimie
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	F. HALBWACHS	Physique (Avignon)
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie
	M. PICHENOT (Mle)	Biologie végétale
	M. GILLET	Physique

M.M.	J.P. ROGGERO	Chimie (Avignon)
	L. SARDA	Biochimie
	C. ROMAN	Physiologie animale
	A. GILLET	Mathématiques
	S. MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.M.	H. PATIN	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale
	M. BENARROCHE	Physique
	H. TACHOIRE	Chimie
	E.J. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	R. GUERMEUR	Physique
	M. DELAAGE	Biochimie
	F. CATZIGRAS (Mle)	Géologie
	M. SIRUGUE (Mme)	Physique
	H. MERDY	Physique
	L. PUJOL	Chimie
	A. LAVAGNE	Biologie végétale
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	M. FOUGEREAU	Biochimie
	G. NOAT	Physiologie végétale
	R. BOUDET	Mathématiques
	R. STREIFF	Chimie
	J.P. BELAICH	Microbiologie
	P. NEUVILLE	Biologie végétale
	J.P. SOUBLIN	Mathématiques
	S. DELACHE (Mme)	Mathématiques

	G. FARDOUX	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. MORIN	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. BALLET	Mathématiques (Chargé d'enseignement)

"Sois bref, car le jour du jugement dernier autant en emportera le vent".

GOETHE.

à la mémoire de mon père
"Mort pour la France".

AVANT-PROPOS

Cette étude a été effectuée au laboratoire des Organométalliques de l'Université de Provence.

Je remercie Monsieur le Doyen J.VALADE, Professeur à l'Université de Bordeaux I, d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury,

Monsieur le Professeur A.GUILLEMONAT, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie de Marseille, qui m'a fait l'honneur de présider la commission d'examen,

Monsieur le Professeur J.C.MAIRE, mon patron et ami à qui je dois tout,

Monsieur E.J.VINCENT, Maître de Conférences qui m'a fait l'honneur d'examiner ce mémoire.

Je remercie également Monsieur le Professeur W.McFARLANE du Département de Chimie de Sir John Cass School of Science and Technology pour son enseignement et son aide,

Les laboratoires de l'U.E.R. de Physique du Centre de Saint-Jérôme de Messieurs les Professeurs HENNEQUIN et HERVE, et tout particulièrement Monsieur Y.RICHARD qui m'a initié à la Spectrométrie Mössbauer,

Le personnel du Centre de Spectrométrie de Masse, ainsi que celui du laboratoire de Microanalyse du Département de Chimie Organique de Marseille.

Je remercie enfin mes condisciples et le personnel du laboratoire qui ont su apporter la chaleur humaine indispensable au développement harmonieux du travail.

INTRODUCTION.

En ce mémoire sont recueillis et commentés les résultats obtenus pour une série de dérivés éthylés de l'étain IV diversement substitués, par application de méthodes spectroscopiques dont certaines, bien connues en physique, sont récentes en chimie.

Il nous parait bon de préciser l'origine de ce travail qui résulte tout simplement d'une propriété curieuse des protons des groupements éthyles du diméthoxydiéthylstannane. Les protons concernés présentent le même déplacement chimique en résonance magnétique nucléaire.

Nous avons été tentés d'analyser l'évolution du déplacement chimique interne en fonction de la substitution de l'atome d'étain dont le groupement éthyle offre la possibilité, sous certaines conditions, d'estimer l'électronégativité.

La résonance magnétique nucléaire de l'étain 119, suivie indirectement par découplage hétéronucléaire étain proton, permet en principe d'étendre à l'atome d'étain tout ce qui est faisable pour le proton. Nous avons donc pu qualitativement estimer simultanément son environnement électronique.

Certains couplages hétéronucléaires de nature allylique ou homoallylique à longue distance, ont pu être précisés à cette occasion.

Nous avons enfin eu la chance d'avoir accès par une troisième voie spectrométrique, l'effet Mössbauer, à des enseignements de même nature mais exempts des perturbations apportées par le champ magnétique appliqué en résonance magnétique nucléaire. Des recoupements sont tout naturellement apparus entre ces deux dernières méthodes qui décrivent la densité électronique $|\psi_s(o)|^2$ au niveau du noyau d'étain.

La comparaison d'oxa et thia-cyclostannanes nous a semblée être un excellent domaine d'application des résultats acquis.

CHAPITRE I

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES PROTONS.

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES PROTONS.

Nous avons enregistré le spectre de nos composés sur un spectromètre de marque JEOL type C60H, qui utilise une fréquence de 60 MHz et un champ magnétique de 14.092 Gauss.

Les progrès techniques conduisent à classer actuellement cet appareillage dans la catégorie dite de "routine", mais la disponibilité, la stabilité convenable, l'excellent rapport signal sur bruit S/N voisin de 32, et la résolution aisément contrôlable, nous ont permis d'obtenir des spectres de bonne qualité.

Il est néanmoins incontestable qu'à 100 MHz, l'accroissement dans le rapport 100/60 des déplacements chimiques aurait pu dans quelques cas faciliter l'exploitation des spectres A_3B_2 de nos dérivés éthylés. De même, le traitement par ordinateur, couplé avec un traceur de spectre qui accroit la rapidité de réponse pour l'obtention des divers paramètres fréquences et constantes de couplage, aurait pu alléger notre travail.

Il s'avère que la qualité des spectres théoriques obtenus par l'utilisation des tables de CORIO (1) est telle que souvent le jeu de paramètres fourni par le premier calcul théorique convient immédiatement et de ce fait, dans ce cas particulier, l'ordinateur est superflu.

Ajoutons que la présence d'isotopes magnétiquement actifs, tous de spin $I = \frac{1}{2}$ de l'atome d'étain, nous apporte une aide considérable pour le dépouillement des spectres. Il suffit d'examiner respectivement l'abondance naturelle et le moment magnétique pour constater que les isotopes de l'étain réunissent

les conditions d'observation les plus favorables parmi les éléments de la colonne IV principale du tableau de Mendeleïev où seul le carbone 13 donne des constantes de couplage d'importance comparable pour les couplages hétéronucléaires avec les protons.

L'isotope $^{115}_{50}Sn$ n'est pas intéressant, son abondance isotopique de 0,35% nécessitant une amplification énorme de l'ensemble des signaux pour observer ceux provenant de couplages hétéronucléaires ^{115}Sn-^{1}H (2). Nous ne citerons pas les caractéristiques du germanium ^{73}Ge qui a un spin $\frac{9}{2}$.

Dans le tableau ci-dessous est précisée la sensibilité relative pour un même nombre de noyaux résonant à fréquence constante, et on peut constater que l'étain ne présente pas un cas trop défavorable.

Les moments magnétiques μ sont exprimés en multiples de magnéton nucléaire eh/4πMc. (3).

	Abondance naturelle	μ	Sensibilité
^{1}H	99,98%	2,79270	1
^{13}C	1,108%	0,70216	0,251
^{29}Si	4,70%	-0,55477	0,199
^{115}Sn	0,35%	-0,9132	0,327
^{117}Sn	7,67%	-0,9949	0,356
^{119}Sn	8,58%	-1,0409	0,373
^{207}Pb	21,11%	0,5837	0,209

Un spectre ^1H se présente pour un groupement éthyle lié à un atome d'étain sous la forme d'une superposition de trois spectres.

Un spectre A_3B_2 principal correspondant aux sept isotopes de l'étain de spin I = 0 magnétiquement inactifs et dont les proportions sont indiquées chapitre V, page 127.

Un spectre A_3B_2X correspondant aux molécules $CH_3CH_2-^{119}Sn$. Nous verrons que les constantes de couplage $J^{119}SnA$ et $J^{119}SnB$ sont très grandes vis à vis du déplacement chimique interne $\Delta = \nu_B - \nu_A$. On observe donc un spectre éclaté et au premier ordre de part et d'autre du spectre principal.

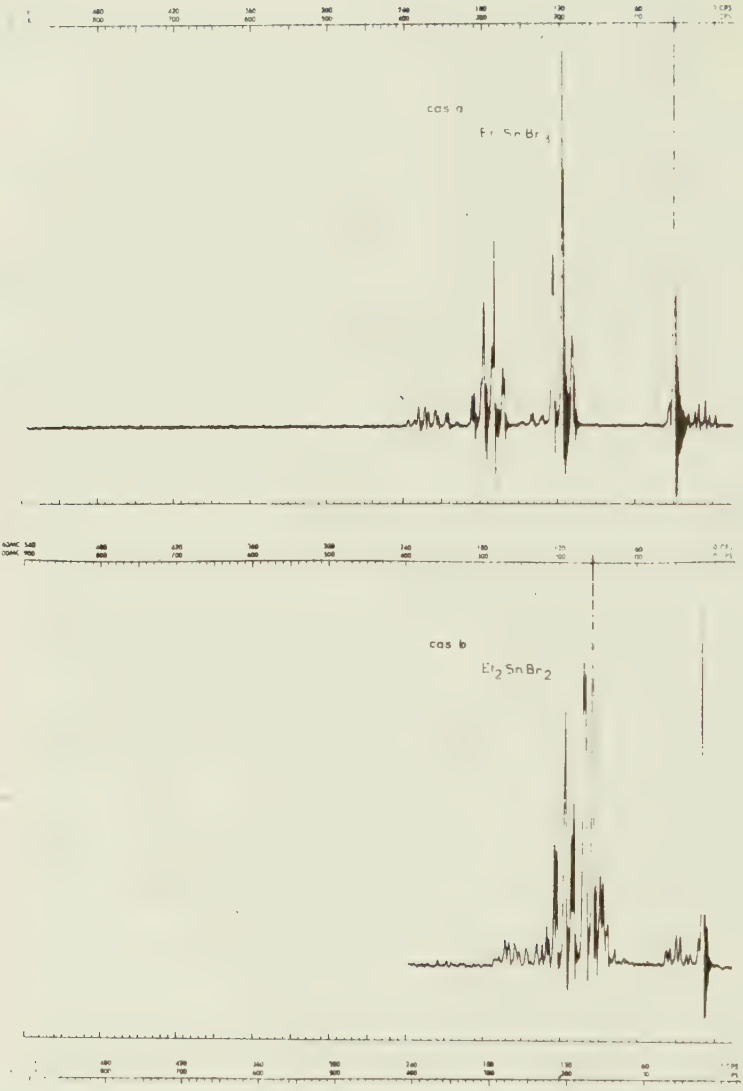
Un spectre A_3B_2X' correspondant aux molécules $CH_3CH_2-^{117}Sn$ et de mêmes caractéristiques que le précédent.

Ces deux derniers spectres sont désignés sous le nom de spectres satellites ou sous spectres.

Nous avons schématisé, figure p.8, les spectres obtenus suivant les valeurs relatives du déplacement chimique interne, c'est-à-dire la différence entre la fréquence fondamentale de résonance des protons du méthylène B et du méthyle A, et de la constante de couplage J_{AB}, et nous pouvons les classer grossièrement en trois catégories *a*, *b*, *c*.

On peut remarquer que dans le cas *a*, la présence du spectre satellite offre peu d'intérêt, le spectre s'analysant au premier ordre.

Par contre, dans les cas *b*, et *c*, les spectres satellites se révèlent être un outil puissant de simplification pour l'obtention des différents paramètres.


cas a
cas b
Et_2SnBr_2
cas c
Et_3SnBr

Ainsi, pour les spectres se rattachant à la catégorie *a*, on obtient J_{AB} par mesure directe sur le spectre satellite, chose impossible sur le spectre principal, l'ensemble des protons du groupement éthyle ayant le même déplacement chimique.

Pour l'étude des composés présentant une figure décrite par le cas *b*, on obtient une bonne valeur de ν_A et ν_B en situant les fréquences à la distance

$$\frac{J_{AX}}{2} \text{ ou } \frac{J_{AX'}}{2} \text{ et } \frac{J_{BX}}{2} \text{ ou } \frac{J_{BX'}}{2} .$$

Ces valeurs sont ensuite améliorées par étude théorique du spectre principal. En possession de J_{AB} relevé sur le spectre satellite et de la valeur approximative du déplacement chimique interne $\Delta = \nu_B - \nu_A$, le rapport $\frac{J_{AB}}{\Delta}$ fournit par l'intermédiaire des tables de CORIO (1) les transitions calculées avec leurs fréquences et intensités, qui portées sur un diagramme à l'échelle, donnent un spectre théorique A_3B_2 que nous comparons au spectre pratique principal. ν_A correspondant à la transition A_6 est d'attribution facile. J_{AB} est donnée avec une approximation convenable sur un étalement du satellite du groupement méthyle par exemple.

Seule ν_B peut être difficile à localiser car les spectres satellites relatifs aux protons B sont parfois masqués par le spectre principal. Il faut donc arriver à la meilleure valeur de $\Delta = \nu_B - \nu_A$.

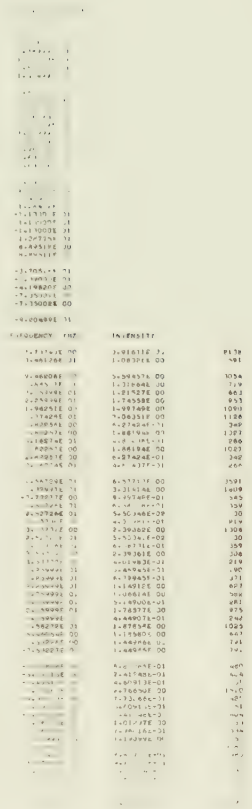
On essaie donc pour un rapport $\frac{J}{\Delta}$ choisi, de faire légèrement varier Δ et, si la superposition spectre théorique et spectre pratique se fait mal, on adopte un rapport $\frac{J}{\Delta}$ voisin et on recommence l'opération jusqu'à ce qu'il y ait recouvrement parfait des raies. On précise ainsi d'après le rapport $\frac{J}{\Delta}$ utilisé et le terme Δ introduit, la valeur de J_{AB}.

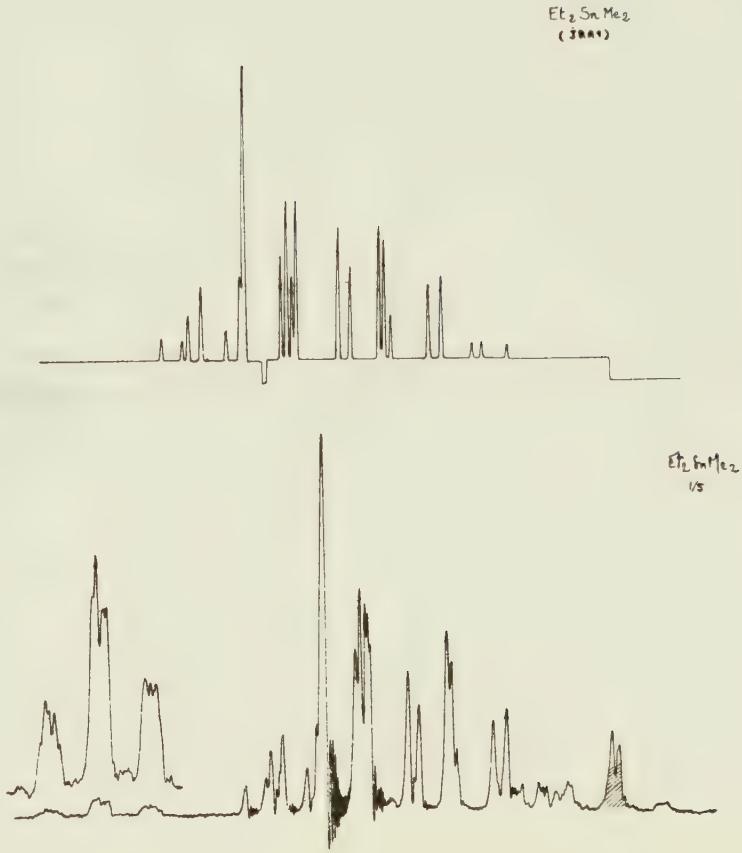
C'est dans cette suite d'essais qu'un calcul sur ordinateur utilisant un programme de type "Frequint" est utile car connaissant J_{AB} et ν_A, il suffit d'essayer différentes valeurs de ν_B, puis d'utiliser un traceur de spectre et de comparer. Page 11, est rapportée une étape de l'étude du spectre du diméthyldiéthylstannane sur calculateur JRA1 JEOL couplé à l'enregistreur d'un C60H pour simuler le spectre théorique.

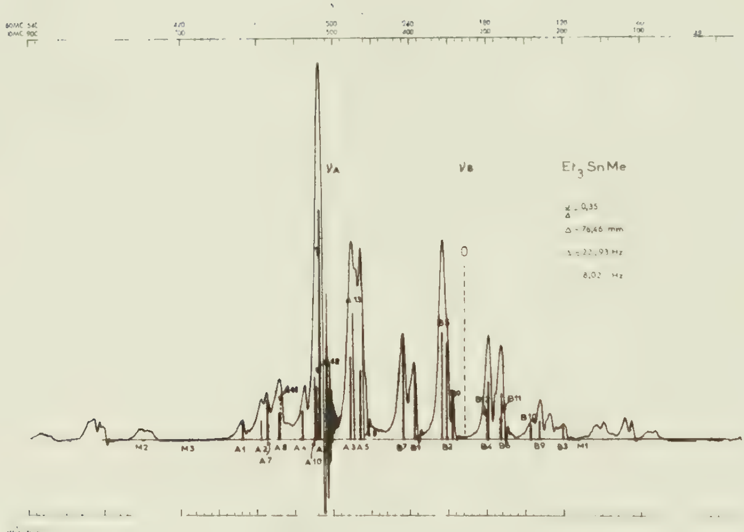
Le plus souvent, dans le cas des spectres de catégorie *b*, nous avons procédé par utilisation des tables de CORIO et tracé à la main l'intensité et la position des pics correspondant aux 25 transitions des spectres A_3B_2. A titre d'exemple, nous donnons le spectre pratique et théorique définitif pour la molécule de méthyltriéthylstannane. Ce sont les spectres de cette catégorie qui demandent le temps de dépouillement le plus long.(p.12)

La comparaison des spectres du dibromodiéthylstannane à 60 MHz et 100 MHz montre qu'il n'est pas nécessaire d'enregistrer les spectres sur un appareil dont le temps machine est compté, et réservé à des études plus complexes.(p.13).

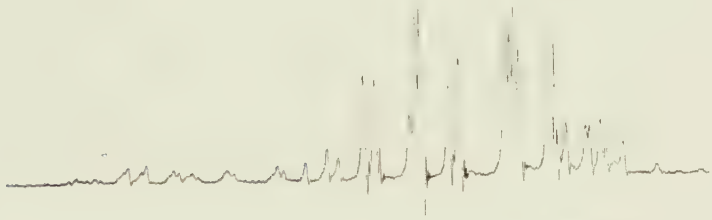
Les solutions que nous avons utilisées ont été préparées dans le tétrachlorure de carbone en introduisant 20% en poids de produit, soit généralement 0,25 g pour 1,25 g de solution finie. Pour certains produits peu solubles, nous avons travaillé à saturation. Nous préciserons sur le tableau de résultats les produits insolubles dans le tétrachlorure de carbone, en mentionnant le solvant utilisé par un chiffre à côté du nom du composé : (I) pas de solvant - quelques produits trop réactifs ou se dégradant en solution n'ont été examinés qu'avec une goutte de tétraméthylsilane comme référence interne, (II) $CDCl_3$, (III) CS_2.



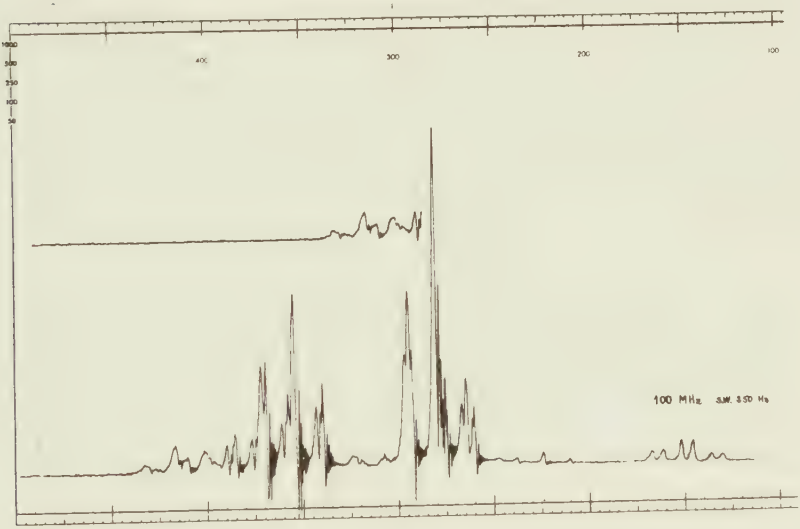

$Et_2 Sn Me_2$
(JBAY)
$Et_2 SnMe_2$
1/5



Et3SnMe
Δ - 76,46 mm
8,02 Hz
M2
M3
A1
A2
A7
A8
A10
A3A5
B7
B2
B4
B9
B3
M1



60 MHz X 1/5


400
300
200
100
100 MHz

L'ensemble des protons résonne à champ faible par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne et tous les déplacements chimiques sont exprimés en Hertzs. Les constantes de couplage sont également exprimées en Hertzs. Les rapports $\frac{J}{\Delta}$ utilisés pour calculer les spectres théoriques sont donnés dans la première colonne.

Dans les tables, les transitions ne sont données que pour les rapports multiples de 0,05. Nous avons obtenu la position des transitions pour des cas n'obéissant pas à ce critère en interpolant entre les deux valeurs les plus proches.

Nous avons choisi de donner Δ déplacement chimique interne en valeur algébrique, en Hertzs, et en prenant la différence entre la fréquence fondamentale de résonance du méthylène et du méthyle du ou des groupements éthyles A_3B_2.

$$\Delta = \nu_B - \nu_A$$

Nous donnons successivement sur le tableau les valeurs de la constante de couplage homonucléaire J_{AB} calculée, et celle mesurée sur l'étalement du spectre satellite du méthyle.

Nous rapportons enfin les constantes de couplage hétéronucléaires $J^{119}SnH$ et $J^{117}SnH$. Théoriquement, leur rapport doit être dans le rapport des moments magnétiques des noyaux d'étain

$$\frac{\mu\ ^{119}Sn}{\mu\ ^{117}Sn} = 1,0462 \ .$$

La valeur moyenne de nos mesures se situe autour de 1,045. Pour les groupements éthyles qui présentent un spectre de type A_5, les paramètres J_{AB}, ν_A, ν_B, étant relevés directement sur l'enregistrement, le rapport $\frac{J}{\Delta}$ et le couplage J_{AB} calculé ne figurent pas sur le tableau.

- TABLEAU DES RESULTATS -

Composé A_3B_2X	$\frac{J}{\Delta}$	ν_B	ν_A	Δ	J_{AB} calculé	J_{AB} satellites	$J^{119}SnA$ / $J^{117}SnA$	$J^{119}SnB$ / $J^{117}SnB$
Et_4Sn	0,35	47,4	71	-23,6	$8,2_6$	$8,2_5$	70,5 67,5	46,5 44,3
Et_3SnMe	0,35	49	72	$-22,9_3$	$8,0_2$	$7,9_8$	71,5 69	51 48,5
Et_2SnMe_2	0,35	46,5	70	$-23,2_2$	$8,1_2$	8,1	72 69	54,5 52
$EtSnMe_3$	0,35	44	67	-23,1	$8,0_5$	8,0	77,3 74,3	54,8 52,5
Et_2SntBu_2	0,40	50	70	-20	8,0	8,0	67,5 64	satellites masqués
$Et_2SntBuCl$	-	76	78	- 2	-	7,8	85,5 81,5	53,2 50,2
Et_3SnBz	0,375	46,2	67	-20,8	7,8	7,8	72,6 69	50 47
Et_2SnBz_2	0,45	44,3	62,3	$-17,9_5$	$8,0_7$	8,0	76,2 72,6	49,8 46,8
$EtSnBz_3$	0,50	39,5	55,5	$-15,9_8$	$7,9_9$	7,9	78,6 75,3	50 48
Et_3SnVy	0,40	52	72	$-19,8_9$	$7,9_5$	7,9	72 69	52 50
Et_2SnVy_2	0,50	55,5	72	$-16,4$	$8,1_8$	8,2	78,3 75	56 54,6
$EtSnVy_3$	0,65	61,7	74	-12,3	$7,9_9$	$7,9_5$	81 77,5	58,2 55,8
Et_3SnPh	0,60	60,5	73,7	-13,2	$7,9_2$	7,9	72,6 69,6	54,5 51,6
Et_2SnPh_2	-	74,5	78	- 3,5	-	7,8	77 74,1	54 51,6
Et_3SnPh_3	-	82,5	78	4,5	-	7,8	81,7 78	51 48
$Et_2Sn(o.tolyl)_2$	-	76,5	75	1,5	-	7,8	76,5 73,5	51,8 49,6
$Et_2Sn(m.tolyl)_2$	-	76	72	- 4		7,8	75 72	53,5 51
$Et_2Sn(p.tolyl)_2$	-	75	71	- 4	-	7,8	75 72	54 52

Composé A_3B_2X	$\underline{J}$		A		J_{AB} calculé	J_{AB} satellites	$J^{119}SnA$ $J^{117}SnA$	$J^{119}SnB$ $J^{117}SnB$
$Et_3Sn-C\equiv CH$	0,49	59,1	76,9	-17,40	$7,8_3$	7,8	81,5 78,5	56,4 52,8
$Et_2Sn(C\equiv CH)_2$(I)	1,80	70,1	80	- 9,9	$7,9_2$	$7,8_5$	[illegible] 97,5	62,7 59,7
Et_3SnH (I)	0,40	53	73	-20	8,0	8,0	76 73	50 [illegible]
Et_3SnCl	-	76	79	- 3	-	7,8	92,3 88,5	48 45,5
Et_2SnCl_2	0,50	104	88	15,9	$7,9_0$	8,0	132 126	54 50
$EtSnCl_3$	0,133	144	94	50	8	7,9	[illegible] [illegible]	85,5 81,7
Et_3SnBr	-	77,3	77,3	0	-	$7,8_7$	93 [illegible]	50 48
Et_2SnBr_2	0,3175	110,3	86	24,3	7,7	[illegible]	[illegible] [illegible]	60 [illegible]
$EtSnBr_3$	0,1375	144	87	57	[illegible]	[illegible]	[illegible] [illegible]	[illegible] [illegible]
Et_2SnI_2	0,2215	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible] [illegible]	[illegible] [illegible]
$Et_2Sn(NMe_2)_2$(I)	0,65	[illegible]	73	-12,2	[illegible]	[illegible]	[illegible] 85,2	[illegible] 60
$Et_2Sn(NEt_2)_2$(I)	-	60,1	74,2	-14,1	-	7,9	90 [illegible]	62,5 [illegible]
$Et_2Sn(OMe)_2$(I)	-	76	79,3	- 3,3	-	8,0	122 116,5	[illegible] 70
$(Et_2Sn(O-CH_2)_2)_2$ (II)	-	79,5	79,5	0	-	6,1	[illegible] [illegible]	[illegible] [illegible]
$Et_2Sn(OtBu)_2$ (I)	-	69	76,5	- 7,5	-	8	[illegible] [illegible]	[illegible] [illegible]
$Et_2Sn(SMe)_2$	-	82,5	[illegible]	[illegible]	-	[illegible]	[illegible] [illegible]	54 [illegible]
$Et_2Sn(S-CH_2)_2$ (III)	-	[illegible]	81	[illegible]	-	[illegible]	105 101	[illegible] [illegible]
$Et_2Sn(Ox)_2$	-	63	63	0	-	$8,0_5$	[illegible] [illegible]	[illegible] 67,5

DEPLACEMENT CHIMIQUE INTERNE ET ELECTRONEGATIVITE.

Comme nous l'avons montré, nous avons choisi le groupement éthyle pour étudier le comportement de l'atome d'étain tétrasubstitué, parce qu'après le groupement méthyle, il est le plus simple des groupements alcoyles se prêtant à une étude de résonance nucléaire magnétique des protons.

Nous l'avons préféré à ce dernier, sensible aux effets dits d'anisotropie diamagnétique comme nous le verrons, et présentant un phénomène d'hyperconjugaison, bien que des enseignements de même nature puissent être indifféremment fournis par ces deux groupements (4).

C'est ainsi que des corrélations entre l'électronégativité des substituants des groupements méthyle et éthyle et les propriétés spectroscopiques ont été établies par B.P. DAYLEY et J.N. SHOOLERY (5) dès 1956.

Pour des composés de formule générale CH_3-CH_2-X, ces auteurs ont remarqué qu'une corrélation existe entre le déplacement chimique interne Δ du groupement éthyle et l'électronégativité de X selon HUGGINS (6).

Constatant que le déplacement chimique interne était relié au déplacement chimique des groupements méthyles des composés homologues CH_3-X, ils en ont conclu que les déplacements chimiques sont liés à l'ionicité des liaisons C-H étudiées.

Ils ont donc proposé une première relation linéaire de la forme :

$$E = 0{,}02315(\Delta_{CH_3} - \Delta_{CH_2}) + 1{,}71$$

E étant l'électronégativité de X, Δ_{CH_3} et Δ_{CH_2} étant les déplacements chimiques respectivement du méthyle et du méthylène

exprimés en Hz à 30 MHz et relativement à du benzène pris pour référence interne et pour solvant.

Relevons deux phrases importantes pour la suite de notre discussion: "Cette équation fournit un guide permettant d'interpoler pour des électronégativités comprises entre celles des halogènes. Tous les substituants, excepté l'hydrogène, forment une liaison avec le méthylène en utilisant une orbitale qui est initialement une orbitale *p* et de même symétrie que celle utilisée par les halogènes," car nous allons montrer que l'atome d'étain est lié par des liaisons qui peuvent avoir un certain caractère double.

Par la suite, R. CAVANAUGH et B.P. DAYLEY (7) ont perfectionné cette équation en pratiquant leurs mesures dans un solvant apolaire n'introduisant pas les effets produits par le benzène et en extrapolant même leurs résultats pour des dilutions infinies dans le tétrachlorure de carbone.

L'équation proposée s'écrit:

$$E = 0{,}0114\ \delta_{interne} + 1{,}78 \quad \text{à 60 MHz}$$

C'est celle que nous utiliserons et le déplacement chimique interne obtenu en prenant le tétraméthylsilane comme référence interne, doit correspondre à la différence $\nu_{CH_2} - \nu_{CH_3}$.

Déjà l'influence de l'anisotropie magnétique des liaisons σ était envisagée.

Simultanément, H. SPIESECKE et W.G. SCHNEIDER (4) ont précisé cette influence relative de l'anisotropie du substituant sur les déplacements chimiques du carbone 13 et des protons des composés CH_3CH_2X et CH_3X.

Nous avons relevé trois des courbes traduisant cette étude (figures a, b, c) page 20 et où manifestement le cas des halogénures s'inscrit à part. Pour expliquer le déblindage relatif des protons se traduisant par des droites en pointillés sur les figures, SPIESECKE et SCHNEIDER ont invoqué un effet d'anisotropie magnétique des liaisons C-X, un moment magnétique induit le long de la liaison C-X sous l'action du champ magnétique externe appliqué, créant des lignes de forces dirigées de façon à produire une contribution paramagnétique au niveau des protons comme nous le montrerons chapitre II.

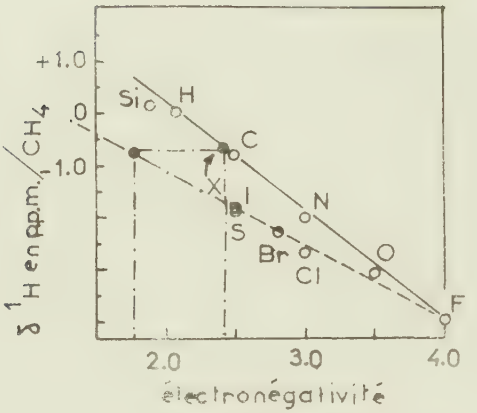
Il est intéressant de noter qu'ils ont étendu la corrélation aux molécules de type $(CH_3CH_2)_nX$ et $(CH_3)_nX$ et mesuré les électronégativités des atomes S, O.... Sn.

Nous ne sommes pas en accord sur cette façon de procéder, car si initialement X était un atome substituant le groupement alcoyle, le résultat du calcul de E ne peut être qu'une valeur propre à un groupement assimilé à un atome. Ainsi, nous pensons que la valeur de 2,05 proposée pour l'étain et que nous discuterons plus loin est en réalité celle du groupement $-SnMe_3$ lorsque l'on mesure le déplacement du méthyle pour le tétraméthylstannane. Cette conception apparait mieux dans les travaux de M.LESBRE, M.MASSOL et J.SATGE (8) qui ont évalué par voie chimique l'électronégativité de groupements comportant un atome de germanium.

Il est curieux de constater que dans une publication sur ce sujet, J.C.MULLER (9) a introduit la notion d'électronégativité de groupe pour les groupements $-C{\equiv}CH$, $-C_2H_5$, -COOH ... mais qu'il a calculé par une relation encore modifiée, mais moins bonne à notre avis,

$$E = 2 + 0{,}0094\delta$$

l'électronégativité des atomes X inclus dans des composés Et_nX



composés CH_3X

FIG a

• X = Pb

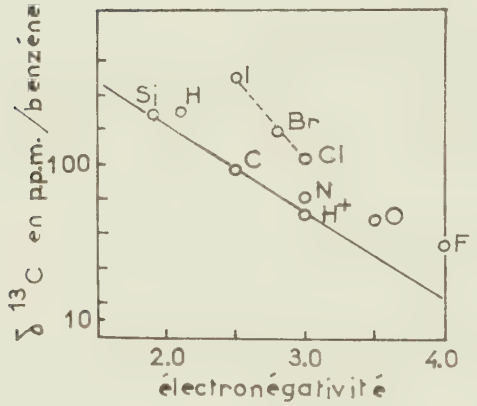


FIG b

composés CH_3X

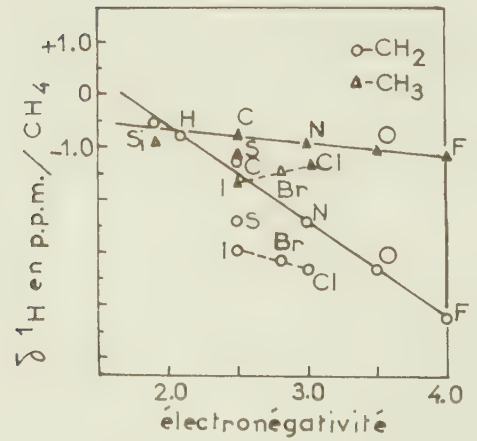


FIG c

composés CH_3CH_2X

figures extraites de la référence(3)

et entre autre l'étain dans Et_4Sn auquel il a attribué la valeur 1,80.

Cette notion d'électronégativité de groupe n'apparait pas davantage dans les travaux de A.L.ALLRED et E.G.ROCHOW (11) qui ont proposé une échelle d'électronégativité pour les éléments de la colonne IV série principale qui a heurté de nombreux chercheurs. Des mesures de résonance magnétique nucléaire, corroborées par des mesures de résonance quadripolaire, pour les composés Me_4X, ils ont déduit respectivement pour les atomes de C, Si, Ge, Sn et Pb les valeurs 2,60 ; 1,90 ; 2,00 ; 1,93 ; 2,45, le classement par électronégativité décroissante se situant dans l'ordre·

? > Pb > Ge > Sn ≈ Si

La valeur de 2,45 pour le plomb est surprenante. Rappelons d'abord que ces électronégativités sont en fait celles des groupements $-X(CH_3)_3$, par la manière dont ont été établies les relations, et remarquons surtout que ces valeurs ont été relevées sur la courbe en trait plein du graphe figure a.

Sur ce graphe, nous avons porté pour l'ordonnée correspondant au déplacement chimique du méthyle du composé Me_4Pb les abcisses obtenues par l'intersection de cette ordonnée et des deux droites respectivement en trait plein et pointillé. Pourquoi avoir choisi la droite qui donne le résultat le plus surprenant 2,45, alors qu'en plaçant le point Me_4Pb sur la courbe pointillée des halogènes, on relève une valeur voisine de E = 1,75 pour le groupement $-PbMe_3$, valeur qui parait plus logique ?

D'autant plus que pour le composé $EtPbEt_3$, nous avons relevé Δ = 0 Hz (4), ce qui donne la valeur E = 1,78 pour le groupement $-PbEt_3$ en appliquant la relation de CAVANAUGH et DAILEY et confirme cette suggestion, la différence d'électronégativité ne devant pas être trop importante .

Pour l'étain, si nous prenons Me_4Sn sur la courbe pointillée, nous trouvons une valeur de l'ordre de 1,40 pour le groupement $-SnMe_3$. Le déplacement chimique interne du composé $Et-SnMe_3$ étant égal à 23,1 Hz on trouve par ce moyen une électronégativité de 1,51. Sans être trop proches, ces deux résultats sont moins divergents que ceux proposés, à savoir : 1,51 et 1,93. Pour le silicium par contre, il convient de placer le point Me_4Si au voisinage de la courbe en trait plein de façon à avoir une valeur de l'électronégativité comprise entre 1,5 et 2,0, comme le déplacement chimique interne du composé Et_4Si Δ = 20 Hz (4) le laisse prévoir.

Il est cependant peu rassurant d'être obligé de se prêter à cette recherche de la bonne droite suivant la colonne ou la période de l'atome substituant le groupement méthyle. Faut-il abandonner le calcul des électronégativités de groupe par l'intermédiaire du déplacement chimique des molécules CH_3-X ?

R.S.DRAGO et N.A.MATWIYOFF (11) ont abouti aux mêmes conclusions pessimistes que nous-même, et montré qu'en présence des deux objections

étude d'un atome M induisant une anisotropie de "voisinage" contribuant au déplacement chimique et

effet inductif de M ne dépendant pas que du substituant M mais aussi des énergies des liaisons C-M

il vallait mieux s'abstenir d'utiliser cette corrélation.

Par contre, il semble a priori, qu'en ce qui concerne les électronégativités de groupe par l'intermédiaire du groupement éthyle, un résultat plus objectif soit obtenu. Comme l'ont fait remarquer SPIESECKE et SCHNEIDER, lorsqu'on corrèle l'électronégativité au déplacement chimique interne, "l'effet d'anisotropie" qui va se faire sentir de façon analogue sur le méthyle et le méthylène comme le montre la figure c (page 20), se traduit par une différence sur Δ identique pour une électronégativité donnée, que Δ soit pris entre les lignes en trait plein, ou les lignes en pointillé.

On peut donc en conclure que l'effet d'anisotropie magnétique pour le groupement éthyle est faible ou négligeable quant à ses conséquences sur la corrélation électronégativité déplacement chimique interne.

Nous avons donc calculé les électronégativités des groupes $-SnX_3$, pour les molécules $EtSnX_3$ que nous avons étudiées. La relation

$$E = 0{,}0114\ (\nu_{CH_2} - \nu_{CH_3}) + 1{,}78$$

nous a fourni les résultats ci-dessous.

Composé	Δ (Hz)	E
$Et\text{-}SnEt_3$	- 23,6	1,51
$Et\text{-}SnMe_3$	- 23,1	1,52
$Et\text{-}SnBz_3$	- $15{,}9_8$	1,59
$Et\text{-}SnVy_3$	- $19{,}8_9$	1,55
$Et\text{-}SnPh_3$	2,5	1,80
$Et\text{-}Sn(C{\equiv}CH)_3$	- $5{,}7_6$*	1,71
$Et\text{-}SnCl_3$	50	2,35
$Et\text{-}SnBr_3$	57	2,42

* la valeur E pour le groupement $-Sn(C{\equiv}CH)_3$ a été obtenue en supposant que le déplacement chimique est linéaire en fonction de n dans la série $Et_{4-n}Sn\ (C{\equiv}CH)_n$.

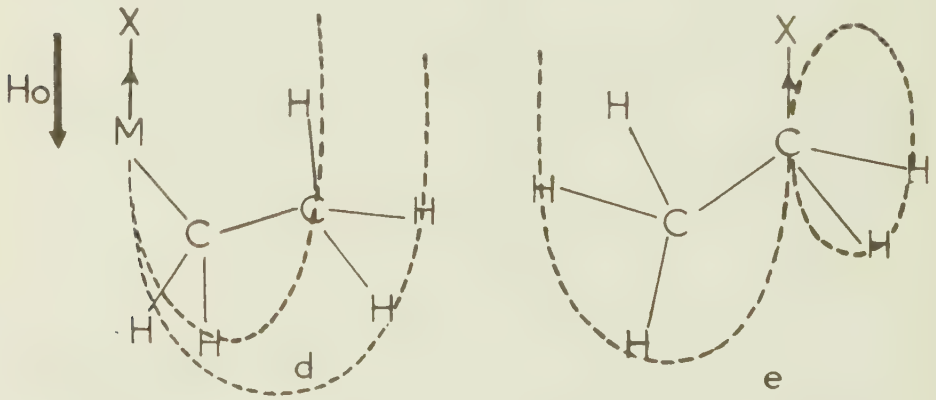
Les électronégativités de groupe,ainsi calculées, traduisent dans l'ensemble l'effet +I des substituants dans l'ordre croissant généralement admis :

Et < Me < Vy < Bz < C≡CH < Ph

mais nous remarquons l'inversion Cl < Br.

Cette anomalie, exprimée simplement par l'étude du déplacement chimique de Δ en fonction de n dans les séries $Et_{4-n}MX_n$, a été étudiée pour les éthylhalogénogermanes (12) et les éthylhalogénosilanes(13), èt interprétée dans le sens d'une anisotropie magnétique de la liaison Ge-X ou Si-X, reprenant en cela le modèle de SPIESECKE et SCHNEIDER (4) pour le carbone et de L.VERDONCK et G.P.VAN DER KELEN (14) pour l'étain dans les polychloroéthylstannanes.

Si nous admettons qu'une anisotropie magnétique s'exerce différemment sur le méthylène et le méthyl, comme le montre la figure d, ces cas se distinguant nettement du cas figure e, il nous semble cependant qu'un autre facteur intervient pour expliquer l'irrégularité du déplacement chimique interne qui en résulte.



Examinons pour cela la figure p.26,donnant le déplacement chimique interne pour les séries $Et_{4-n}MCl_n$ et $Et_{4-n}MBr_n$, M étant Si, Ge ou Sn, et n variant de 0 à 4.Nous remarquons que la différence de déplacement chimique interne diminue lorsque n croît d'une unité pour ces deux séries dans l'ordre

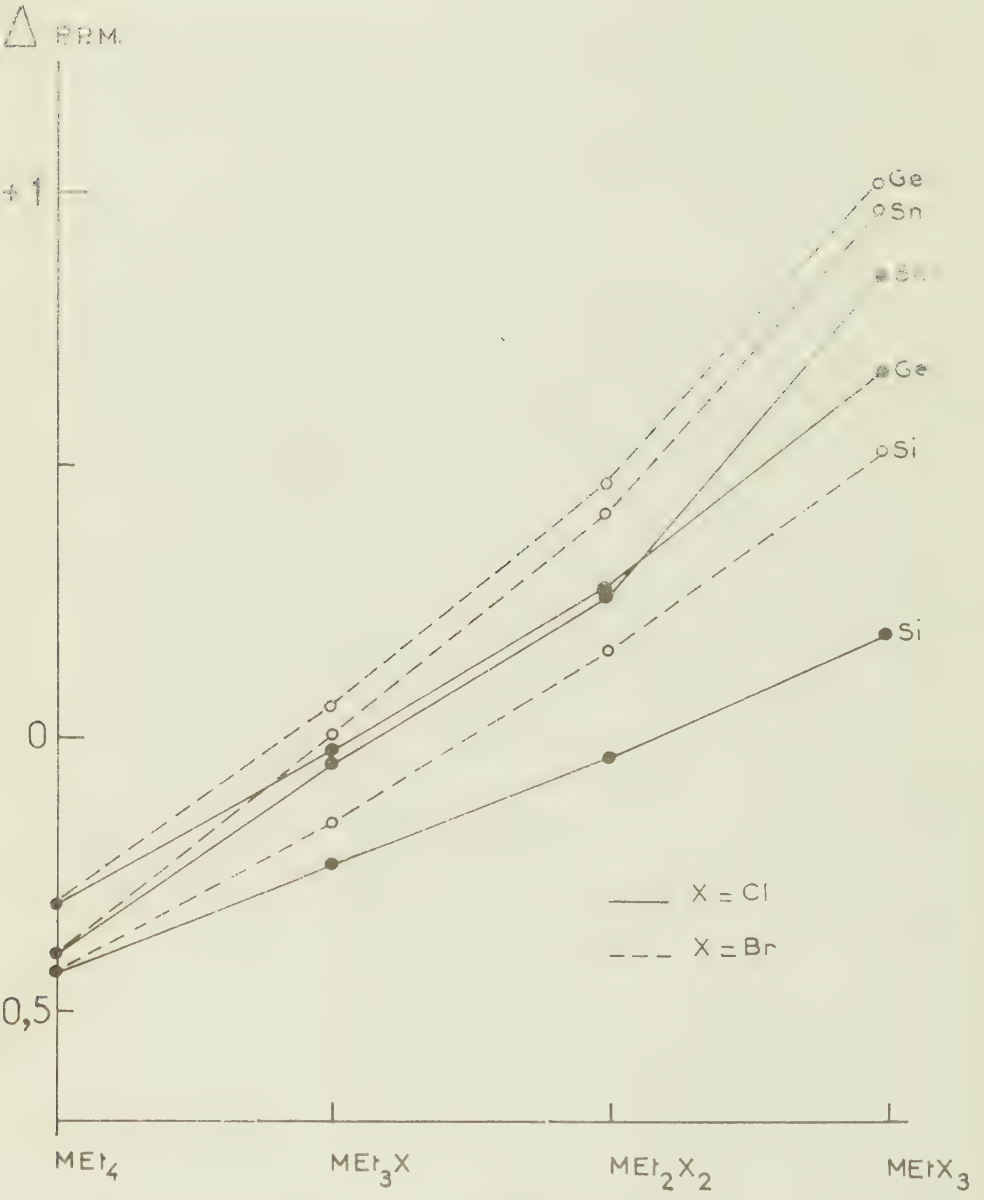
$$Sn \simeq Ge > Si$$

Ce résultat nous semble traduire le même effet que celui invoqué par M.P.BROWN et D.E.WEBSTER (15) pour expliquer le déplacement chimique du méthyle dans les composés de type $CH_{3-n}MCl_n$, pour M = C, Si, Sn. On constate que le déplacement chimique du méthyle varie respectivement au cours de la substitution de 0,6 ppm, 0,4 pp et 0,5 ppm pour les séries où M est C, Si, Sn. L'explication proposée repose sur le caractère de liaison double de la liaison Si-Cl, caractère présent à un degré moindre pour la liaison SnCl.

Nous proposons donc d'inclure dans les effets rendant compte du déplacement chimique interne du groupement éthyle, l'effet -M du substituant X lié à l'étain qui peut se manifester quand un atome possédant un doublet d'électrons p libre comme dans le cas des halogènes, le met à la disposition de l'atome d'étain qui l'accepte sur une orbitale vacante de type 5d pour former une liaison partielle supplémentaire.

Nous montrerons, chapitres II et III, que cette hypothèse permet d'analyser d'autres données spectroscopiques.

Pour conclure, nous dirons, contrairement à J.LORBERTH et H.VAHRENKAMP (16) et L.VERDONCK et G.P.VAN DER KELEN (17), que l'effet +I et l'effet d'anisotropie magnétique ne sont pas



(les valeurs pour Si et Ge sont extraites des références 10 et 11)

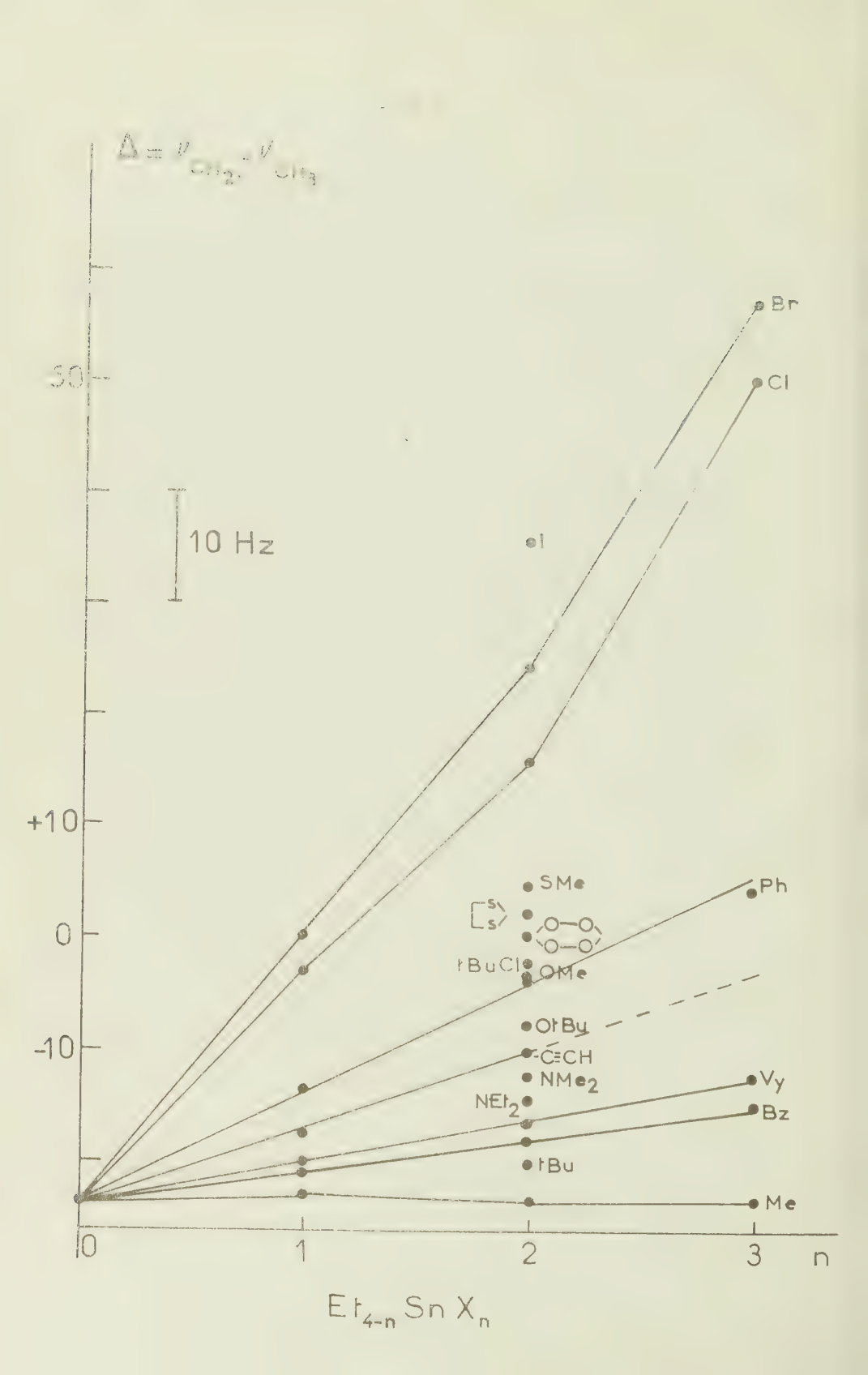
les seuls facteurs expliquant le déplacement chimique interne des polyhalogénostannanes.

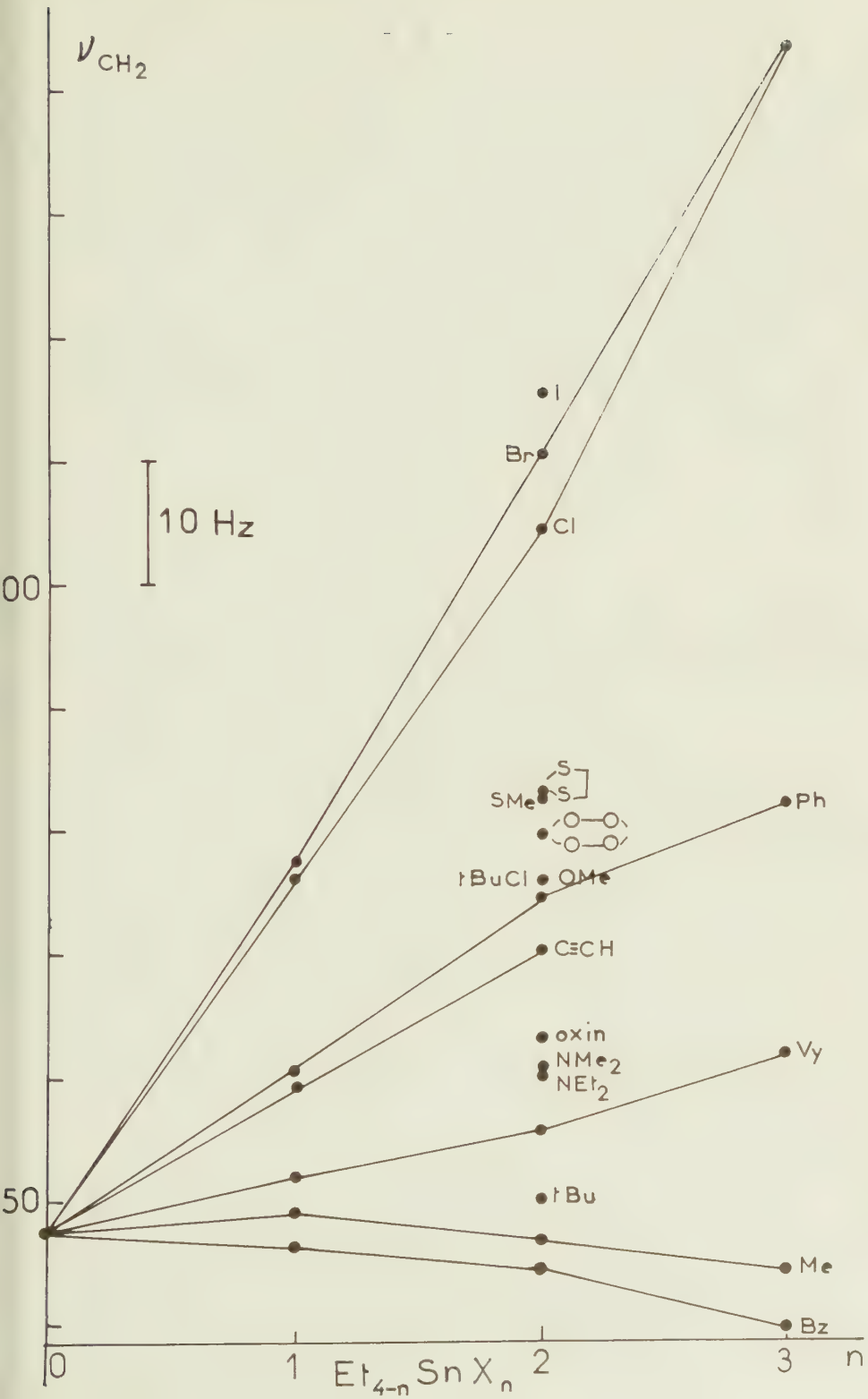
Dans ces conditions, on peut se demander si l'électronégativité calculée exprime une propriété physique définie du groupement $-SnX_3$. Il apparait que si les valeurs de ces électronégativités ne répercutent pas seulement l'effet +I des substituants X, les électronégativités rendent compte néanmoins de la valeur approximative de l'électronégativité globale du groupement étudié.

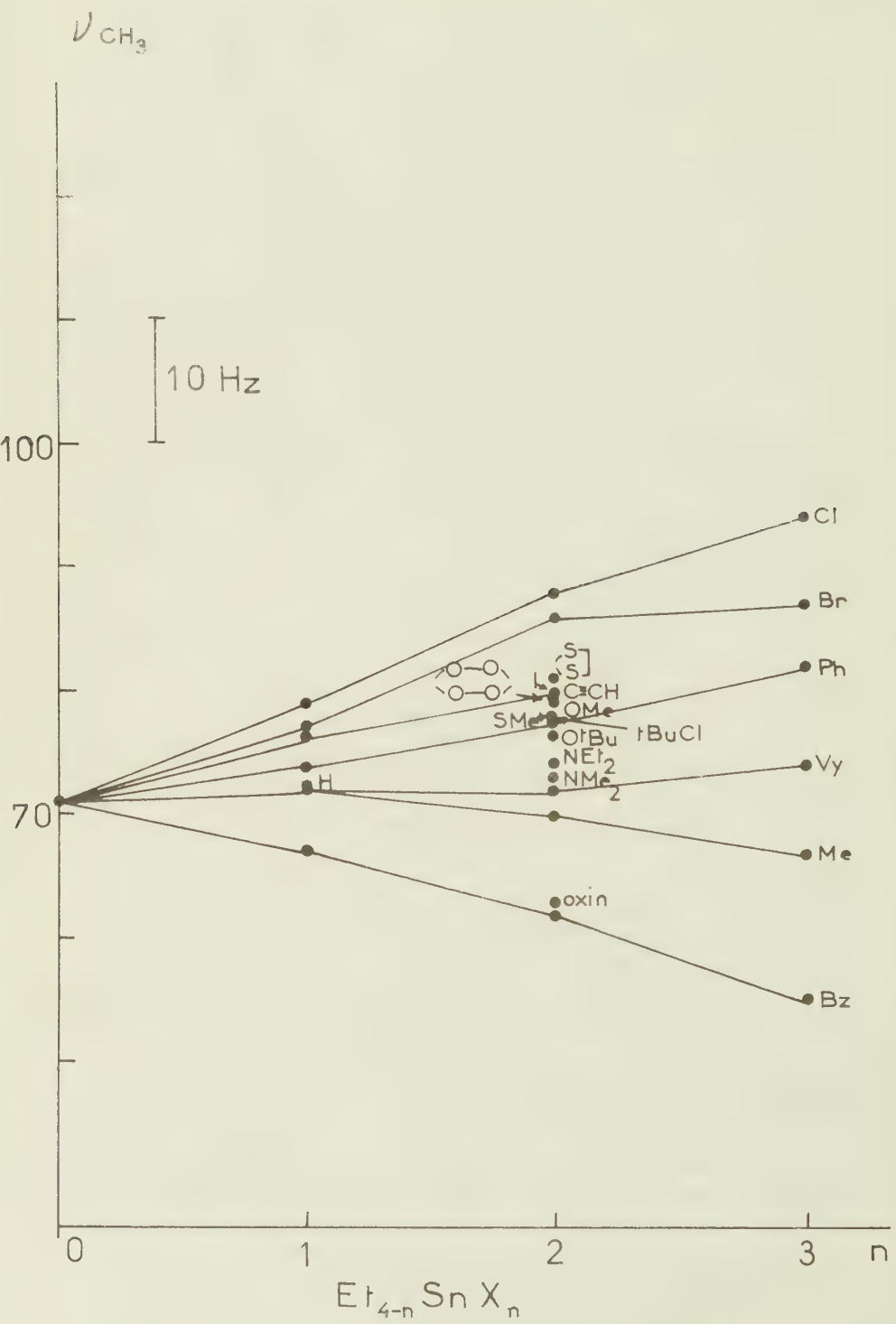
Nous avons examiné le déplacement chimique interne pour tous les composés étudiés et cela en fonction de n. Sans calculer les valeurs des électronégativités correspondantes, cette étude n'étant pas à notre avis rigoureuse dans le cas où $n \neq 3$ pour les composés $Et_{4-n}SnX_n$ car il faut alors isoler artificiellement un groupement éthyle pendant que les (n-1) autres interviennent dans le substituant $-SnEt_{3-n}X_n$, nous pouvons admettre que Δ traduit l'évolution de la liaison Et-Sn ←.

Nous constantons que l'évolution de Δ est sensiblement linéaire dans les séries $Et_{4-n}SnX_n$, lorsque X est un groupement benzyle, vinyle, phényle, éthynyle, et nous examinerons les conséquences de cette variation dans le chapitre II. Les figures indiquent que Δ et ν_{CH_2} varient grossièrement dans le même sens, ce qui montre que c'est surtout le carbone en α qui répercute l'effet global de l'évolution de la liaison Sn-Et.(p.28, 29 et 30).

Remarquons enfin que le déplacement chimique interne peut être nul. Ce sont d'ailleurs les spectres A_5 qui sont le plus facilement exploitables. Ce cas a été rencontré pour d'autres éléments de la colonne IV. Ainsi, pour $PbEt_4$, E.B.BAKER (18) a trouvé un déplacement chimique interne nul. A ce propos,


$\Delta = \nu_{CH_2} - \nu_{CH_3}$
30
10 Hz
+10
0
-10
Br
Cl
I
SMe
Ph
tBuCl
OMe
OtBu
C≡CH
NMe2
NEt2
Vy
Bz
tBu
Me
0
1
2
3
n
Et4-n Sn Xn


ν_{CH_2}
10 Hz
00
50
I
Br
Cl
S
SMe
S
Ph
tBuCl
OMe
C≡CH
oxin
NMe2
NEt2
Vy
tBu
Me
Bz
0
1
Et4-n Sn Xn
2
3
n


ν_{CH_3}
10 Hz
100
70
Cl
Br
Ph
Vy
Me
Bz
oxin
H
C≡CH
OMe
SMe
OtBu
tBuCl
NEt2
NMe2
0
1
2
3
n
$Et_{4-n}Sn\,X_n$

remarquons que cela correspond à une électronégativité calculée de 1,78 pour le groumement -$PbEt_3$.

Nous sommes assez loin de la valeur de 2,45 déterminée par ALLRED et ROCHOW à partir du $PbMe_4$ et en situant ce point sur la droite au trait plein dont nous avons déjà parlé (page 21).

Nous pensons qu'un déplacement chimique interne nul reflète une structure électronique telle que pour une liaison Et-Sn isolée artificiellement, la quantité que nous appellerons E' pour la distinguer de l'électronégativité de groupe telle que nous l'avons définie page 22 pour n = 3.

$$E' = 0{,}0114\ \Delta + 1{,}78$$

adopte la valeur 1,78.

CONSTANTES DE COUPLAGE J_{AB}.

Ces constantes de couplage sont caractéristiques d'un couplage de protons portés par les carbones vicinaux appartenant à un groupement éthyle dont la rotation autour de l'axe carbone-carbone est libre. On note en effet que toutes les valeurs sont comprises dans l'intervalle 7,8 à 8,2 Hz.

CONSTANTES DE COUPLAGE ETAIN PROTON $J^{119,117}SnCH_3$ *et* $J^{119,117}SnCH_2$.

Le signe relatif des constantes de couplage peut être obtenu par la méthode de P.T.NARASIMHAN et M.T.ROGERS (19) qui ont étudié le diéthylmercure et montré que les constantes $J^{199}HgC\underline{H}_3$ et $J^{199}\underline{Hg}C\underline{H}_2$ sont de signes contraires.

Pour l'atome d'étain 119, nous avons appliqué le même traitement à la molécule de tétraéthylstannane. Pour l'état

correspondant à $m = +\frac{1}{2}$ du noyau ^{119}Sn, l'énergie du système est donnée au premier ordre par la relation :

$$E = (\nu_A + \tfrac{1}{2} J_{AX})m_A + (\nu_B + \tfrac{1}{2} J_{BX})m_B + \tfrac{1}{2} \nu_X$$

pour le groupement éthyle qui présente un spectre de type A_3B_2X avec

$$X = {}^{119}Sn \quad A = C\underline{H}_3 \quad \text{et} \quad B = C\underline{H}_2$$

approximation justifiée par le fait que $|J_{AX}| << |\nu_A - \nu_X|$ et $|J_{BX}| << |\nu_B - \nu_X|$. Si on introduit l'interaction entre le méthyle et le méthylène traduite par J_{AB}, pour que cette interaction soit du premier ordre, il est nécessaire que

$$|(\nu_A + \tfrac{1}{2} J_{AX}) - (\nu_B + \tfrac{1}{2} J_{BX})| >> J_{AB}$$

En comparant δ' déplacement chimique interne "effectif"

$$\delta' = |\delta + \tfrac{1}{2} J_{AX} - \tfrac{1}{2} J_{BX}| \quad \text{et} \quad J_{AB}$$

nous aurons une interaction du premier ordre entre A et B en présence des couplages AX et BX si $\delta' >> J_{AB}$.

Pour l'état $m = -\frac{1}{2}$, le déplacement chimique interne devient :

$\delta'' = |\delta - \frac{1}{2} J_{AX} + \frac{1}{2} J_{BX}|$ et la condition pour que l'interaction soit du premier ordre est $\delta'' >> J_{AB}$.

L'application de ces résultats avec les paramètres relevés à 60 MHz

Et_4Sn $\delta = -23,6$ Hz $J_{AX} = 70,5$ Hz $J_{BX} = 46,5$ Hz

$J_{AB} = 8,25$ Hz

donne si les signes sont les suivants :

Signe de J_{AX}	Signe de J_{BX}	δ'	δ''
+	+	11,60	35,6
+	-	34,9	82,1
-	+	82,1	34,9
-	-	35,6	11,6

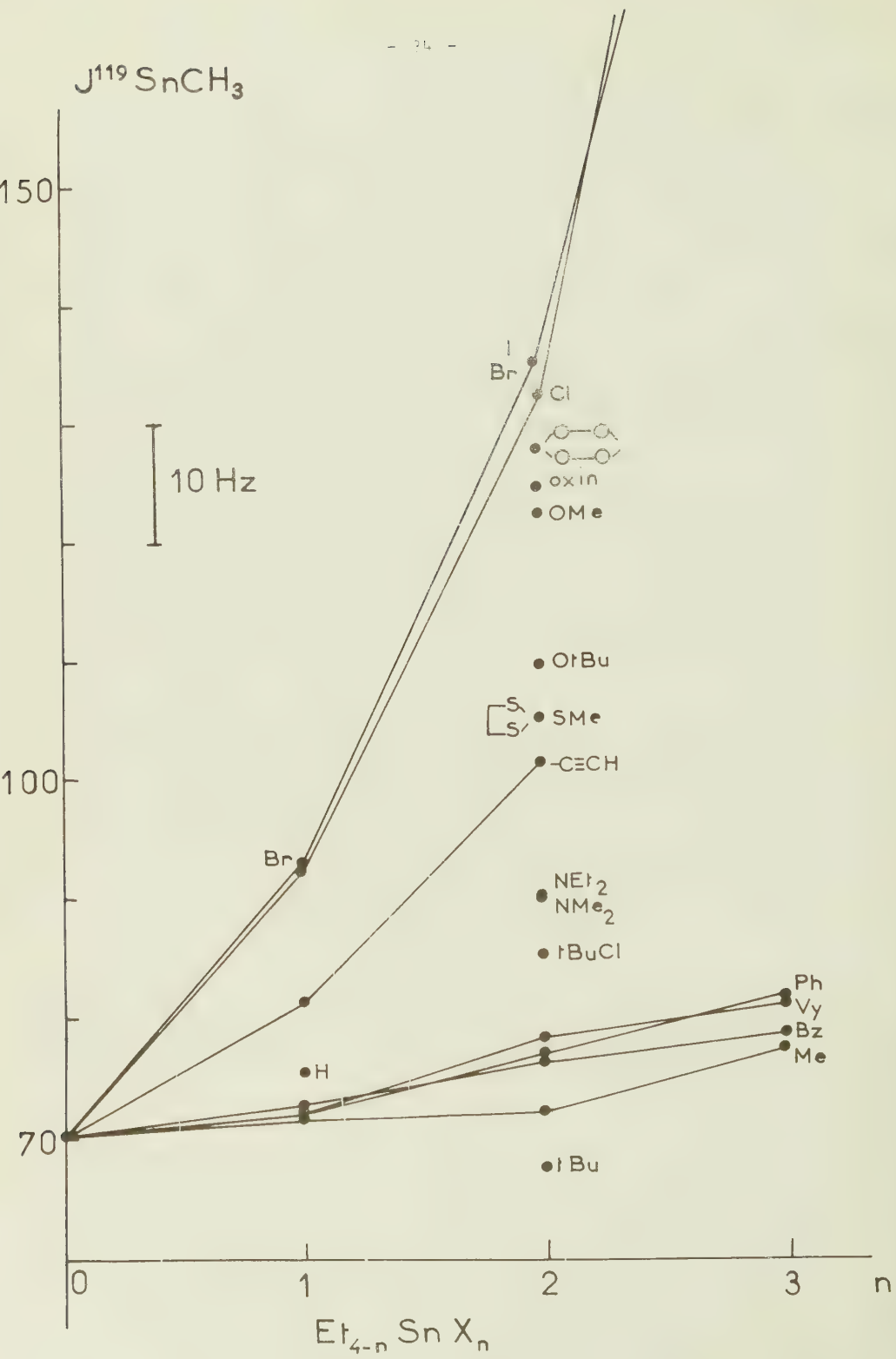
ce qui montre que lorsque les constantes sont de signes opposés alors seulement $\delta' >> J_{AB}$ et $\delta'' >> J_{AB}$ simultanément.

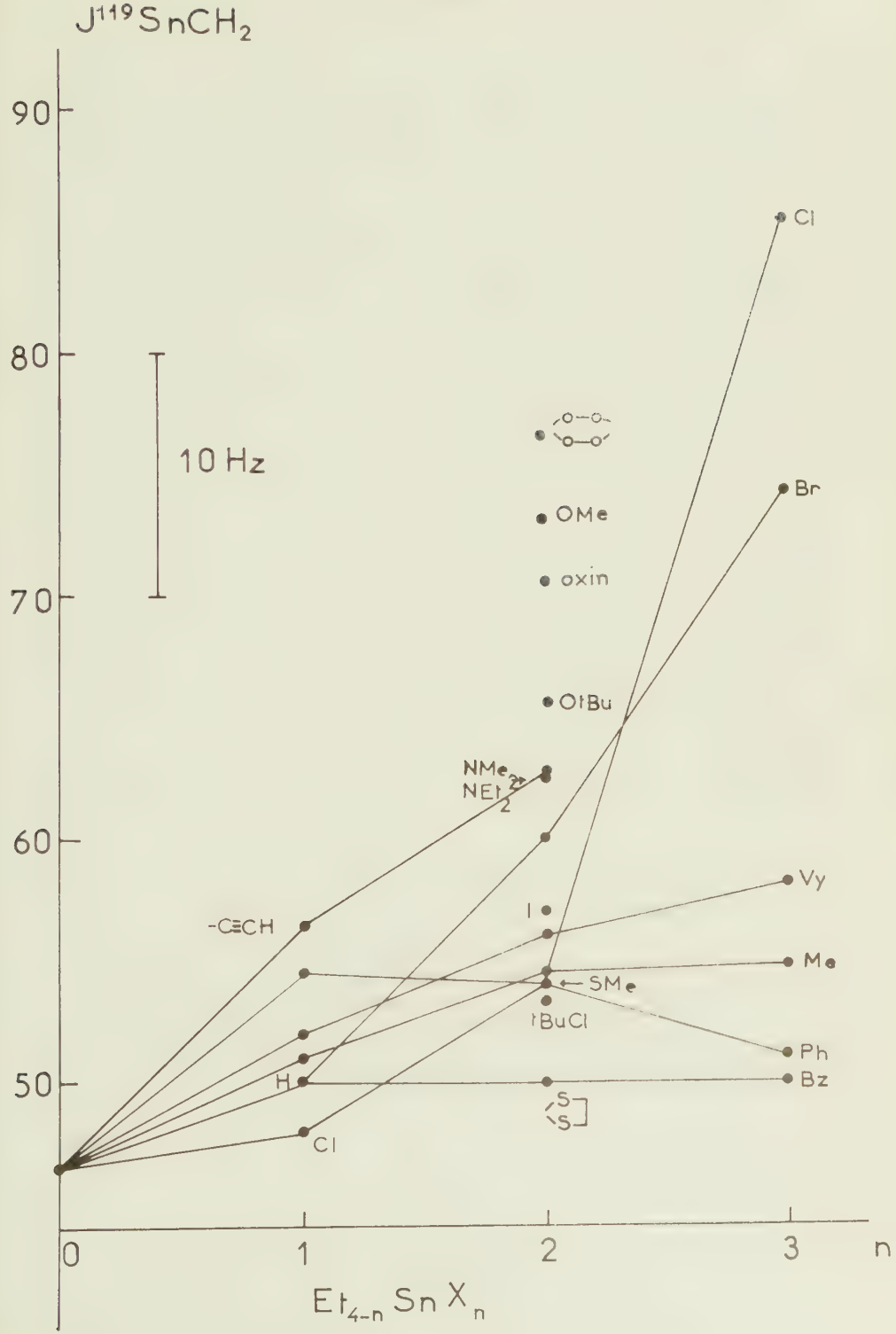
En ce qui concerne les grandeurs relatives des constantes de couplage $J^{119}SnCH_3$ et $J^{119}SnCH_2$, on constate que l'on a toujours $J^{119}SnCH_3 > J^{119}SnCH_2$. Que le couplage ^3J soit supérieur au couplage ^2J peut surprendre. Ce cas est pourtant général lorsque le groupement éthyle est lié à d'autres atomes lourds présentant des isotopes magnétiquement actifs ^{199}Hg (19), ^{205}Tl (20), ^{207}Pb (18) par exemple. Il n'est donc pas propre à l'atome d'étain.

Le terme de contact de FERMI apporte la contribution essentielle à la grandeur des constantes de couplage hétérocucléaire étain-proton, comme l'ont montré entre autres L.VERDONCK et G.P.VEN DER KELEN (14), J.LORBERTH et H.VAHREMKAMP (16). Cependant, c'est G.KLOSE (21) qui lors du traitement théorique du couplage M-H, ^3J et ^2J, a calculé qu'un choix approprié d'intégrales d'échange conduisait au résultat

$$|J^{119}SnCH_3| > |J^{119}SnCH_2|$$

Nous avons rapporté sur deux figures p.34, 35 , l'évolution des constantes de couplage $J^{119}SnCH_3$ et $J^{119}SnCH_2$ en fonction de n pour nos composés $Et_{4-n}SnX_n$, et manifestement, alors


$J^{119}SnCH_3$
150
100
70
10 Hz
I
Br
Cl
oxin
OMe
OtBu
SMe
-C≡CH
Br
NEt_2
NMe_2
tBuCl
Ph
Vy
Bz
Me
H
tBu
0
1
2
3
n
$Et_{4-n}\,Sn\,X_n$


J119SnCH2
90
80
70
60
50
10 Hz
Cl
Br
OMe
oxin
OtBu
NMe2
NEt2
Vy
I
-C≡CH
Me
SMe
tBuCl
Ph
H
Bz
S
S
Cl
0
1
2
3
n
Et4-n Sn Xn

que la constante de couplage $J^{119}\underline{Sn}\underline{C}H_2$ varie peu dans le domaine de 50 à 85 Hz, la constante de couplage $J^{119}\underline{Sn}\underline{C}H_3$ subit une variation très importante puisqu'elle se situe entre 70 et 230 Hz.

Coïncidence ou liaison physique ? C'est la remarque qui est suggérée par la comparaison des termes d'interaction quadripolaire Δ étudiés chapitre IV en spectrométrie Mössbauer, et de la grandeur des constantes de couplage $J^{119}\underline{Sn}\underline{C}H_3$. On constate en effet que toutes les molécules qui ont une constante de couplage supérieure à 80 Hz pour les composés examinés, présentent un dédoublement quadripolaire. Ainsi, pour n = 1, alors que pour les substituants méthyle, vinyle, phényle, benzyle, $J^{119}\underline{Sn}\underline{C}H_3$ est de l'ordre de 70 Hz, et que ces groupements ont un $\Delta = 0$ mm.s^{-1}; pour le substituant éthynyl, on a une constante $J^{119}\underline{Sn}\underline{C}H_3 = 81$ Hz et un $\Delta = 1{,}25$ mm.s^{-1}. Si ces deux phénomènes sont liés, c'est probablement par l'intermédiaire de la densité électronique p. Il serait intéressant d'étudier le traitement théorique de la corrélation de façon analogue à celle proposée par L.MAY et J.J. SPIJKERMAN (22) pour rendre compte de la relation existant entre le déplacement isomérique de l'étain mesuré en spectrométrie Mössbauer et la constante de couplage $^2J^{119}\underline{Sn}\underline{C}H_3$ et $^1J^{119}SnH$, liés par la densité électronique s. Pour les organostannanes $Me_{4-n}SnH_n$, la densité électronique s totale s'exprime par la relation :

$$\sum_{m=1}^{5} |\psi_{ms}(o)|^2 = \frac{\delta o}{0{,}001075} + \sum_{m=1}^{5} |\psi_{ms}(o)|^2_{\beta\text{-}Sn}$$

$$= (4-n)\ \frac{J^{119}Sn\text{-}CH_3}{k(1+\alpha)\rho C(o)} + n\ \frac{J^{119}Sn\text{-}H}{k(1+\alpha)\rho H(o)}$$

où $|\psi_{ms}(o)|^2_{\beta\text{-}Sn}$, l'étain β étant pris comme référence pour les

déplacements isomériques, est la densité électronique s obtenue par des calculs "self consistent"; k et α sont des constantes et $k(1+\alpha)\rho C(o)$ et $k(1+\alpha)\rho H(o)$ sont les densités électroniques du carbone et de l'hydrogène.

Cette relation montre bien que δo et $^{2}J^{119}SnC\underline{H}$ sont liés par la densité électronique s.

Il va de soi que l'évolution de δen fonction de n, chapitre IV (page110), et $^{3}J^{119}SnCH_3$ (page 34), ne se fait pas parallèlement.

Dans le cas du groupement éthyle, nous pensons donc qu'une corrélation existe au niveau de la densité électronique p, qui nous le verrons plus loin, détermine la grandeur du dédoublement quadripolaire.

COMPARAISON DES ETHYLPHENYLSTANNANES ET ETHYLBENZYLSTANNANES.

La comparaison des déplacements chimiques des protons aromatiques du benzène et du toluène nous donne une différence de déplacement chimique moyen de 0,2 ppm. $\delta_{C_6H_6} = 7,37$, $\delta_{MeC_6H_5} = 7,17$.

Il nous a paru intéressant d'observer le déplacement chimique moyen des protons aromatiques dans le cas où l'atome d'étain est présent sur le cycle. Une étude analogue comparant les déplacements chimiques des protons vinyles du tétravinylstannane et du tétraallylstannane (23) nous a suggéré ces mesures. En effet, D.J.BLEARS, S.S.DANYLUK et S.CAWLEY ont remarqué un déplacement chimique anormalement bas pour les composés vinyliques traduisant une délocalisation des charges π par effet pπ-dπ. Les électronégativités comparées des atomes d'étain et de carbone et les anisotropies diamagnétiques des liaisons Sn-C et C=C, ne suffisant pas d'après ces auteurs à rendre compte d'une différence de déplacement chimique de 1,48 ppm pour le proton trans par rapport au substituant stannique.

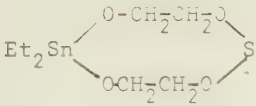
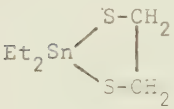
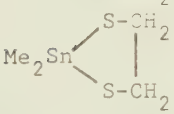
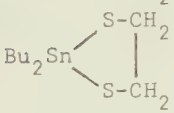
Pour six composés homologues deux à deux, nous avons obtenu relativement au tétraméthylsilane et en ppm les résultats suivants :

	δ_1 moyen		δ_2 moyen
$Et_3Sn-C_6\underline{H}_5$	7,2	$Et_3Sn-CH_2C_6\underline{H}_5$	6,95
$Et_2Sn(C_6\underline{H}_5)_2$	7,3	$Et_2Sn(CH_2C_6\underline{H}_5)_2$	6,85
$EtSn(C_6\underline{H}_5)_3$	7,3	$EtSn(CH_2C_6\underline{H}_5)_3$	6,9

Nous constantons que la différence $\delta_1-\delta_2$ est au plus égale à 0,45 ppm. Si elle n'infirme pas l'hypothèse selon laquelle il existe une possibilité de déblindage plus grande pour un don en retour d'électrons π du cycle phényle lié directement à l'étain qu'à travers le méthylène du benzyle, le résultat est moins spectaculaire que pour les tétravinyl et tétraallylstannanes.

CONSTANTES DE COUPLAGE ETAIN PROTON A TRAVERS UN HETEROATOME.

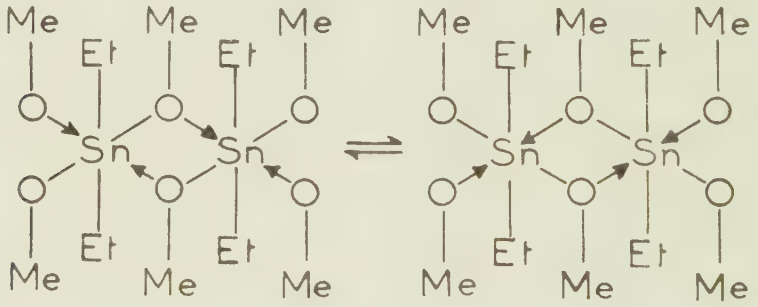
Notre échantillonnage de produits nous permet une étude comparative pour des molécules organostanniques présentant en α de l'atome d'étain des atomes d'azote, d'oxygène et de soufre. Nous avons rangé dans le tableau ci-dessous les déplacements en Hertzs des protons concernés $\delta Sn-X-CH_n$ ou $\delta Sn-X-C-CH_n$, puis les constantes de couplage de l'étain avec ces protons.

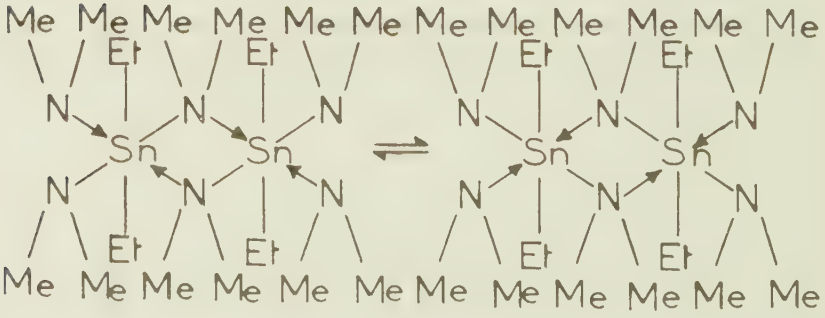
		δ Hz	J^{119} Hz	J^{117} Hz
$Et_2Sn(NEt_2)_2$	$-N-C\underline{H}_2$	176	40,5	38,7
	$-N-C-C\underline{H}_3$	61,5	0	0
$Et_2Sn(NMe_2)_2$	$-N-C\underline{H}_3$	161	39 à (-70°C)	37 à (-70°C)
$Et_2Sn(OMe)_2$	$-O-C\underline{H}_3$	211,5	0	0
	$-OC\underline{H}_2$	211,5	30	30
$Et_2Sn(OtBu)_2$	$-O-C-C\underline{H}_3$	74	0	0
$Et_2Sn(SMe)_2$	$-S-C\underline{H}_3$	129	30	30
	$-S-C\underline{H}_2$	174	39	37,5
	$-S-C\underline{H}_2$	174,7	45	44,5
	$-S-C\underline{H}_2$	174,5	40	39

L'analyse des résultats montre qu'il n'existe pas de couplage ^4J que l'hétéroatome soit l'azote ou l'oxygène. Nous verrons chapitre III à quelle condition est observé un couplage ^4J de nature allylique ou homoallylique pour les tolylstannanes.

Nous n'avons donc pu mesurer que des couplages ^3J, et il est remarquable qu'ils n'existent que pour des liaisons localisées. Ces couplages varient entre 30 et 50 Hz, ce qui est peu, si nous les comparons aux couplages ^2J des groupements éthyle $\underline{Sn}-CH_2-\underline{C}H_3$ dans ces composés.

En présence d'azote et d'oxygène, nous pouvons expliquer l'absence de couplage par des associations intermoléculaires qui se produisent s'il n'y a pas d'encombrement stérique. Pour le bisdiméthylaminodiéthylstannane et le diméthoxydiéthylstannane, nous pouvons envisager compte tenu d'un encombrement relativement faible des méthyles des associations





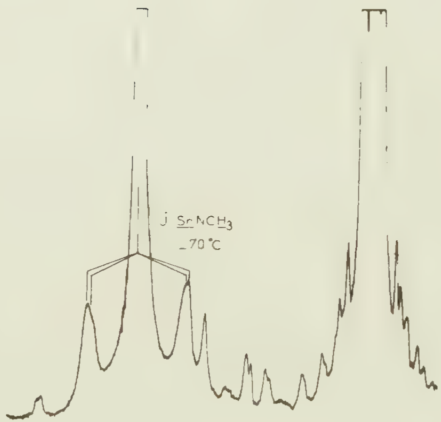
Si les échanges sont suffisamment ralentis, la liaison de coordination doit se localiser. Nous avons donc étudié à basse température -70°C un échantillon de bisdiméthylaminodiéthylstannane et constaté qu'à cette température le spectre satellite apparait (figure p. 42).

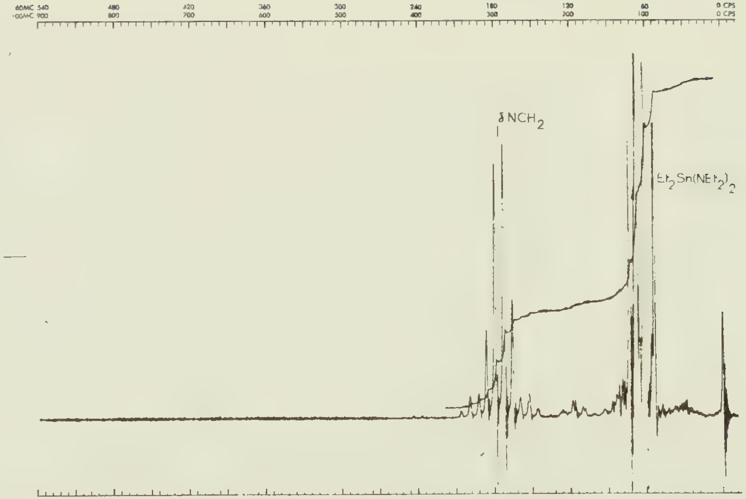
Le composé bis diéthylaminodiéthylstannane présente un couplage ^{3}J à température ambiante, ce qui confirme notre hypothèse. L'atome d'azote plus encombré ne se prête plus aux réactions d'échange indiquées, soit parce que les groupements éthyles empêchent la liaison de coordination avec l'atome d'étain voisin, soit plus probablement parce que l'énergie apportée au système est insuffisante à température ambiante pour induire des échanges (24).

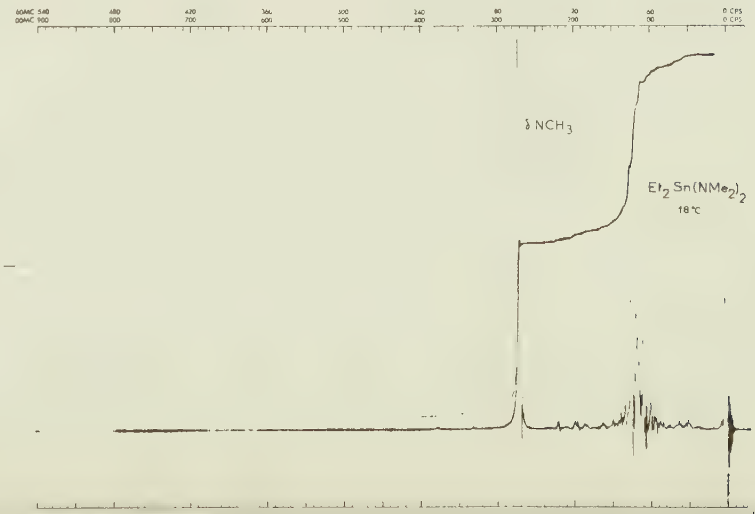
A température ambiante et en milieu neutre, le dithiométhyldiéthylstannane présente un couplage ce qui nous semble inhérent à la structure de l'atome de soufre.

Nous montrerons par spectrométrie Mössbauer que les composés cycliques soufrés ont un nombre de coordination inférieur à celui du dérivé oxygéné. Le cycle plus grand et le fort caractère donneur de doublet de l'oxygène sont à l'origine de cette différence de comportement.

Une dernière remarque s'impose. Le soufre transmet mieux les couplages que les atomes d'azote et d'oxygène qui appartiennent à la période inférieure. Il est cependant difficile de conclure et d'attribuer ce phénomène, un effet d'électronégativité dans l'ordre S < N < O engendrant des couplages décroissant dans le même ordre, à une richesse plus grande en électrons du soufre, ou à la présence d'orbitales vides d pour ce dernier.


j $\underline{Sn}NC\underline{H}_3$
-70 °C


δ NCH_2
$Et_2Sn(NEt_2)_2$
60MC 540 480 420 360 300 240 180 120 60 0 CPS
100MC 900 800 700 600 500 400 300 200 100 0 CPS


δ NCH_3
$Et_2Sn(NMe_2)_2$
18 °C

COMPOSES ACETYLENIQUES VRAIS.

Nous avons pu préparer et conserver suffisamment de temps trois produits correspondant à la définition "acétyléniques vrais". La résonance magnétique nucléaire permettant une étude d'un échantillon en atmosphère inerte est un moyen spectroscopique qui se prête bien à la mesure de ces composés peu connus, puisque seulement décrits par un brevet succint.

Les paramètres RMN supplémentaires à 60 MHz sont donnés dans le tableau ci-dessous.

	δ C≡C<u>H</u> Hz	$J^{119}SnC\equiv CH$	$J^{117}SnC\equiv CH$
$Et_3SnC\equiv CH$	122	27	26
$Et_2Sn(C\equiv CH)_2$	129	34	32,3
$Sn(C\equiv CH)_4$	154,5	66	63

L'analyse de ces résultats montre l'action conjuguée de l'effet inductif électron donneur du groupement éthyle et de la délocalisation des charges π par effet -M jusqu'à l'étain qui provoquent un déblindage relatif du proton acétylénique, lorsque nous passons du composé monoacétylénique au composé tétraacétylénique. L'électronégativité importante du groupement éthynyle comparée au groupement éthyle (chapitre II, page 40) explique que simultanément les constantes de couplage croissent. Le résultat est comparable à l'augmentation observée des couplages $J^{119,117}SnCH_2$ et $J^{119,117}SnCH_3$ lorsque les groupements éthyles sont successivement remplacés par des halogènes.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) P.L.CORIO, Chem.rev., 60 (1960), 363.
(2) D.GREATBANKS, Communication privée.
(3) J.A.POPLE, W.G.SCHNEIDER et H.J.BERSTEIN "High resolution Nuclear Magnetic Resonance" McGraw Hill Book Company, N.Y. (1959).
(4) H.SPIESECKE et W.G.SCHNEIDER, J.Chem.Phys., 35, 2, (1961), 722.
(5) B.P.DAILEY et J.N.SHOOLERY, J.Amer.Chem.Soc., 77 (1955), 3977.
(6) M.L.HUGGINS, J.Amer.Chem.Soc., 75 (1953), 4123.
(7) JR.CAVANAUGH, B.P.DAILEY, J.Chem.Phys., 14, 4, (1961), 1099.
(8) M.MASSOL, J.SATGE et M.LESBRE, C.R.Acad.Sc.Paris, 262 (1966),1806
(9) J.C.MULLER, Bull.Soc.Chim.France (1964), 1815.
(10) A.L.ALLRED et E.G.ROCHOW, J.Inorg.and Nucl. Chem., 5 (1958),269
(11) R.S.DRAGO et N.A.MATWIYOFF, J.Organometal.Chem., 3 (1965), 62.
(12) K.M.MACKAY, R.WATT, J.Organometal.Chem., 6 (1966), 336.
(13) K.M.MACKAY, A.E.WATT, R.WATT, J.Organometal.Chem., 12 (1968),49.
(14) L.VERDONCK, G.P.VAN DER KELEN, Ber.Bunsen.Ges. Physik.Chem., 69 (1965), 478.
(15) M.P.BROWN et D.E.WEBSTER, J.Amer.Chem.Soc., 64 (1960), 699.
(16) J.LORBERTH et H.VAHRENKAMP, J.Organometal.Chem., 11 (1968), 111.
(17) J.VERDONCK et G.P.VAN DER KELEN, Bull.Soc.Chim.Belge 76 (1967), 258.
(18) E.B.BAKER, J.Chem.Phys., 26 (1957), 960.
(19) P.T.NARASIMHAN et M.T.ROGERS, J.Chem.Phys., 28 (1959), 1430.
(20) J.P.MAHER et D.F.EVANS, Proceedings June (1961), 208.
(21) G.KLOSE, Ann.Physik.7 Folge Heft 5-6 (1962), 262.
(22) L.MAY et J.J.SPIJKERMAN, J.Chem.Phys., 46 (1967), 3272.
(23) J.BLEARS, S.S.DANYLUK, S.CAWLEY, J.Organometal.Chem., 6 (1966) 284.
(24) E.W.RANDALL, CH.YODER, J.J.ZUCKERMAN, report 570 issued by the Materials Science Center 14 October 1966 Cornel University, Ithaca, New-York.

CHAPITRE II

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DU NOYAU D'ETAIN 119 PAR DECOUPLAGE HETERONUCLEAIRE.

ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU NOYAU D'ETAIN 119.

Techniquement, deux moyens sont offerts aux spectroscopistes pour obtenir le déplacement chimique des isotopes de l'étain dotés d'un moment de spin.

Si on s'intéresse plus particulièrement au noyau d'étain 119 dont l'abondance naturelle est de 8,58% et le moment de spin I = 1/2, on peut évidemment envisager d'observer directement la résonance de ces noyaux d'étain. Cette méthode est critiquée par certains pour son manque de précision. Dans les composés organostanniques de nombreux couplages étain proton font éclater la fréquence fondamentale de résonance du noyau d'étain. D'autre part, la largeur naturelle des raies est assez importante. Cependant, cette technique peut se révéler efficace si on utilise simultanément un synthétiseur de fréquence produisant une bande large qui découple l'ensemble des protons.

On obtient ainsi par découplage hétéronucléaire des protons et observation de la résonance du noyau d'étain un meilleur rapport signal sur bruit pour le ou les pics d'absorption, la multiplicité étant réduite. Même si un effet Overhauser nucléaire se produit, la perturbation apportée à l'intensité des signaux est faible. Il faut remarquer enfin que cette méthode est requise chaque fois qu'il est impossible de voir distinctement les bandes satellites enfouies dans le spectre principal de l'hétéroatome couplé comme dans le cas du tétraphénylstannane, ou bien qu'il n'y a pas de couplage avec les autres atomes de la molécule, ces hétéroatomes étant magnétiquement inactifscomme par exemple dans la molécule de tétrabromostannane, ou placés à trop longue distance pour qu'un couplage hétéronucléaire puisse se produire.

Une autre méthode consiste à relever la fréquence d'irradiation nécessaire pour découpler les noyaux d'étain 119 lors de l'observation du spectre de résonance magnétique nucléaire des protons, si l'hétéroatome, ici le proton, n'entre pas dans les cas envisagés ci-dessus. C'est cette seconde méthode qui a été utilisée pour notre étude.

En choisissant un synthétiseur de fréquence, SCHLUMBERGER modèle FS30, fournissant une fréquence de l'ordre de 22,8 MHz, on peut découpler l'étain 119 sous le champ magnétique de 14.092 Gauss d'un appareil de marque JEOL C60H opérant à la fréquence de 60 MHz pour les protons.

La présence de l'isotope de masse 117 n'introduit pas de difficulté quant à l'observation de la disparition des couplages étain proton. En effet, même dans le cas où les satellites provenant des deux isotopes se recouvrent, les moments magnétiques étant peu différents

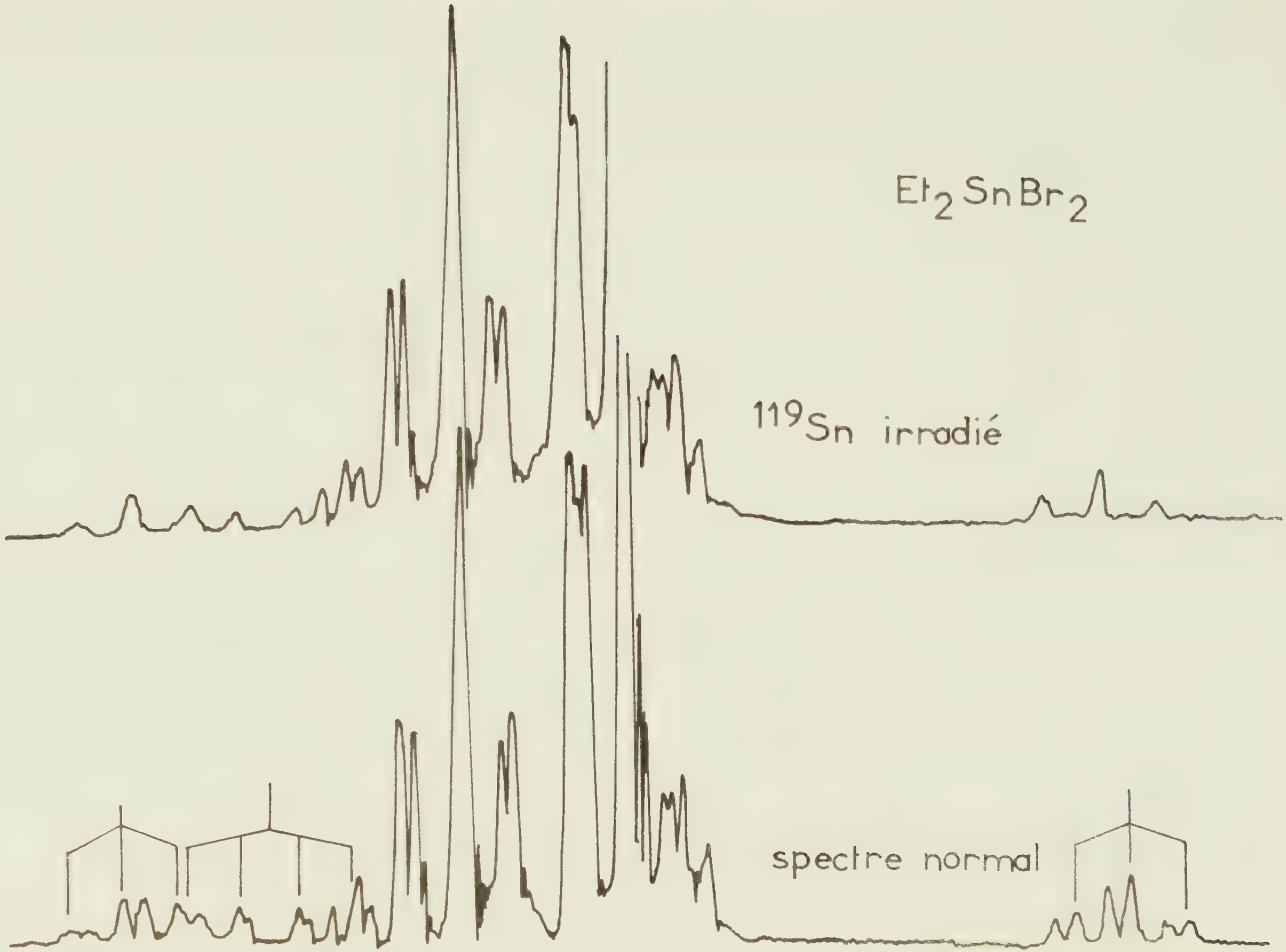
$^{117}\mu = -0,9949$

$^{119}\mu = -1,0409$

cette superposition a lieu lorsque les constantes de couplage sont faibles, on voit nettement diminuer de moitié la surface des pics.

Pratiquement, on place la plume de l'enregistreur sur un des pics satellites de l'enregistrement du spectre non découplé en choisissant un pic dû à un couplage avec les noyaux d'étain 119. Cet isotope, compte tenu de sa masse, a le plus grand moment magnétique et donne donc les plus grandes constantes de couplage. On fait ensuite varier la fréquence d'irradiation jusqu'à ce que la perturbation,qui se traduit par une diminution nette de la hauteur ou par la disparition totale du pic étudié, soit maximale.

Une expérience de découplage est présentée page 49.

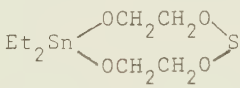
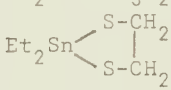
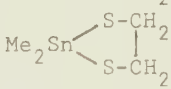
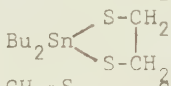
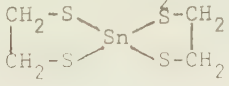

Et_2SnBr_2
^{119}Sn irradié
spectre normal

Pour le dibromodiéthylstannane, le triplet résultant d'un couplage $^{3}J^{119}\underline{Sn}\text{-}CH_2\text{-}C\underline{H}_3$ disparait à droite et à gauche du spectre principal. Le couplage $^{2}J^{119}\underline{Sn}\text{-}C\underline{H}_2$ disparaissant simultanément, on note, mais avec plus de difficulté, la simplification du quadruplet à gauche du spectre présenté. Le quadruplet de droite est sous le spectre principal.

Les résultats obtenus par découplage hétéronucléaire de l'étain 119 sont rapportés dans le tableau page suivante.

PARAMETRES R.M.N. ^{119}Sn

δppm (référence $Me_4{}^{119}Sn$)

Et_4Sn	-2	Et_2SnF_2	insoluble	
Et_3SnMe	-9	Et_3SnCl	-155	
Et_2SnMe_2	-7	Et_2SnCl_2	-120	
$EtSnMe_3$	-3	$EtSnCl_3$	- 6	
Et_2SntBu_2	+19	Et_3SnBr	-148	
Et_3SnBz	+ 6	Et_2SnBr_2	- 97	
Et_2SnBz_2	+13	$EtSnBr_3$	+141	
$EtSnBz_3$	+24	Et_2SnI_2	+ 53	
Et_3SnVy	+42	$Et_2SnClt Bu$	-134	
Et_2SnVy_2	+81	$Et_2Sn(NMe_2)_2$	+ 67	pur
$EtSnVy_3$	+124	$Et_2Sn(NEt_2)_2$	- 21	pur
Et_3SnPh	+34	$Et_2Sn(OMe)_2$	+181	pur
Et_2SnPh_2	+65		+177	$CDCl_3$
$EtSnPh_3$	+98	$Et_2Sn(OtBu)_2$	+ 31	pur
Et_2Sn o.tolyl $_2$	+65	$Et_2Sn(SCH_3)_2$	-140	
Et_2Sn m.tolyl $_2$	+65		-199	$CDCl_3$
Et_2Sn p.tolyl $_2$	+65		-194	$CDCl_3$
$Et_3SnC\equiv CH$	+52		-193	$CDCl_3$
$Et_2Sn(C\equiv CH)_2$	+141		pas de satellites	
$Sn(C\equiv CH)_4$	+279 pur	Et_2SnO_x	+264	CH_2Cl_2

Le signe positif indique un déplacement chimique vers les champs forts par rapport à $Me_4{}^{119}Sn$. Le solvant utilisé, s'il n'est pas spécifié à la suite du déplacement chimique est du tétrachlorure de carbone.

DOMAINE DE VARIATION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES.

Outre les propriétés énoncées page 6, chapitre I, pour la résonance magnétique nucléaire des atomes magnétiquement actifs de la colonne IV , un dernier point de comparaison demeure celui de l'échelle des déplacements chimiques.

Pour les composés organostanniques ce domaine est bien plus étendu que celui du carbone et du silicium. Ceci ressort du calcul basé sur la méthode des orbitales moléculaires effectué par GUTOWSKY et JUAN (1), qui ne considérant que l'interaction due au terme paramagnétique du second ordre sur les orbitales liantes de l'atome étudié, ont proposé l'équation :

$$\sigma^2 = -\left(\frac{2e^2h^2}{3\Delta m^2c^2}\right)\left(\left\langle\frac{1}{r_p^3}\right\rangle Pu + \left\langle\frac{1}{r_d^3}\right\rangle Du\right)$$

où Δ est l'énergie du passage de l'état fondamental singulet à l'état triplet, e, h, m, et c sont les constantes usuelles, $\frac{1}{r_p^3}$ et $\frac{1}{r_d^3}$ sont les inverses des cubes des distances séparant les électrons du noyau Pu et Du dans les orbitales p et d pouvant être appelés "termes de déséquilibre électronique" pour les orbitales de valence p et d, et dépendant du nombre de coordination, de l'hybridation des orbitales atomiques dans la liaison, et de l'ionicité de la liaison considérée.

La taille relative des atomes est essentiellement responsable de cette variation. Il a été ainsi trouvé qu'un domaine de 1900 ppm pour l'étain correspond à un domaine de 316 ppm pour le carbone, ce qui reflète la variation du terme $\frac{1}{r^3_{np}}$.

Sur le tableau de mesures, on peut constater que les données s'étalent sur environ 500 ppm (δ= +279 pour $Sn(C{\equiv}CH)_4$ et δ = -199 pour $Bu_2Sn\begin{matrix}S\text{-}CH_2\\ |\\ S\text{-}CH_2\end{matrix}$).

Il faut donc examiner soigneusement les résultats avant d'interpréter une variation relativement faible qui, pour ce type de composés, peut ne traduire qu'un simple effet de solvant.

Il est important a priori de préparer des solutions de concentration déterminée et de travailler lorsque cela est possible avec le même solvant, pour comparer l'évolution des déplacements chimiques lors de substitutions successives par exemple.

Nous avons donc essentiellement travaillé dans le tétrachlorure de carbone à 20% en poids, en nous référant à la fréquence de résonance du noyau d'étain 119 du tétraméthylstannane.

COMPOSES DU TYPE X_nSnEt_{4-n}.

Les premiers résultats relatifs à des halogénures organostanniques ont été rapportés par J.J.BURKE et P.C.LAUTERBUR (2) qui ont mesuré directement la résonance du noyau d'étain. B.K.HUNTHER et L.W.REEVES (3), ainsi que McFARLANE (4) (5) à qui nous devons les mesures présentes, ont donné la majorité des résultats actuellement connus.

C'est à B.K.HUNTHER et L.W.REEVES que l'on doit attribuer l'idée de faire intervenir des liaisons multiples mettant en évidence le rôle joué par les orbitales vacantes de la couche externe acceptant par effet de résonance des électrons appartenant à un atome ayant un riche environnement électronique comme les halogènes, pour expliquer le déplacement chimique du silicium 29 surtout, et plus timidement celui de l'étain 119.

Ce type d'explication remonte à 1956 ; E.SCHNELL et E.G.ROCHOW (6) l'utilisant pour rendre compte des déplacements chimiques de ^{19}F dans les composés F_nSiR_{4-n}. Pourtant, c'est un

phénomène d'induction magnétique qui a été utilisé généralement pour traduire les déplacements chimiques des noyaux d'étain 119 jusqu'en 1968.

En fait, il s'agit d'expliquer l'évolution anormale du blindage des noyaux d'étain lors de la substitution des groupements éthyles par des halogènes, atomes réputés électronégatifs (figure page suivante).

On connait le rôle joué par les halogènes qui, ayant une électronégativité élevée, ont tendance à attirer le doublet électronique de liaison σ.

En se référant à l'échelle d'électronégativité de PAULING, on constate que cette tendance va en décroissant du chlore à l'iode.

Si on attribue à cet aspect purement inductif l'évolution des déplacements chimiques des noyaux d'étain 119 liés aux halogènes, ceux-ci doivent refléter un blindage croissant lorsqu'on passe du substituant chlore, puis brome, puis iode pour les composés homologues X_nSnEt_{4-n}, quelle que soit la valeur de n.

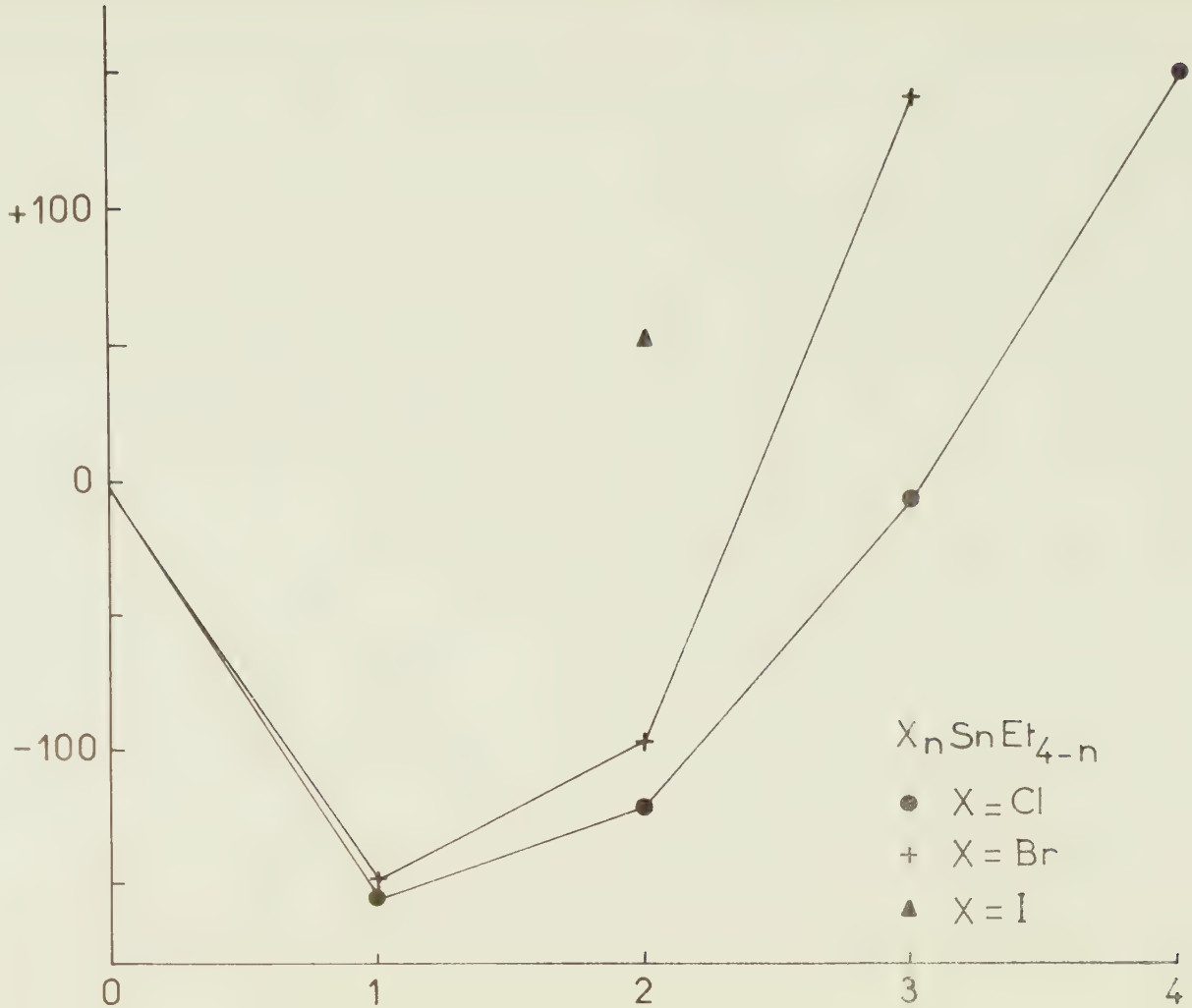
Effectivement, on relève pour chaque valeur de n l'ordre :

$$\delta^{119}SnCl_nEt_{4-n} < \delta^{119}SnBr_nEt_{4-n} < \delta^{119}SnI_nEt_{4-n}$$

En suivant maintenant l'évolution des déplacements à l'intérieur de la série $SnCl_nEt_{4-n}$ par exemple, on remarque que la substitution par un nombre croissant d'atomes de chlore ne traduit pas l'additivité de l'effet que nous venons de décrire à savoir :

$$\delta^{119}SnCl_3Et < \delta^{119}SnCl_2Et_2 < \delta^{119}SnClEt_3$$

Alors que pour n = 1, on observe un déblindage important par rapport au tétraéthylstannane, de l'ordre de 150 ppm ; pour

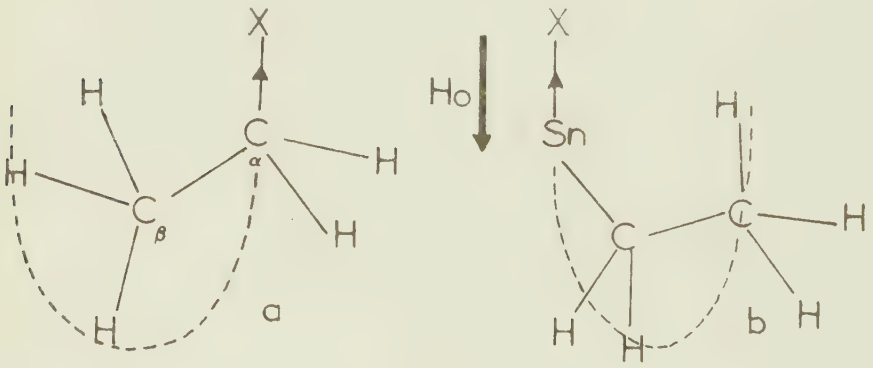

+100
0
-100
0
1
2
3
4
X_nSnEt_{4-n}
X = Cl
X = Br
X = I

n = 2, la tendance est inversée, le noyau d'étain voit sa constante d'écran augmenter. Elle augmente tellement que δ = +53 ppm pour n = 2, X = I.

L.VERDONCK et G.P.VAN DER KELEN (7), puis J.LORBERTH et H.VAHRENKAMP (8) reprenant les travaux de H.SPIESECKE et W.G. SCHNEIDER, ont utilisé un mode d'explication basé sur l'anisotropie magnétique de la liaison SnX. Disons pour simplifier et en utilisant par exemple un groupement éthyle substitué par un halogène, que pour la liaison carbone halogène, SPIESECKE et SCHNEIDER avaient montré qu'on pouvait assimiler cette interaction à celle d'un dipôle magnétique induit orienté du carbone vers l'halogène (figure a). Ceci évidemment en supposant l'anisotropie relative aux directions perpendiculaires à la liaison CX négligeable.

Ceci explique entre autre, que le carbone en α voit son déplacement chimique,en résonance du carbone 13,se déplacer vers les champs forts, alors que celui en β ainsi que les noyaux d'hydrogène de par le sens des lignes de force nécessitent un champ appliqué plus faible que prévu pour produire la résonance.

Il est à noter que le moment magnétique induit est d'autant plus important que l'on s'adresse à des atomes plus polarisables : I > Br > Cl .



Ces résultats furent donc étendus à l'étain (figure b), puis au germanium et au silicium par K.M.MACKAY et Coll. (10), (11). Il semble séduisant en effet de reprendre le même modèle pour expliquer en particulier les résultats de résonance ^1H, et l'exception à la relation de DAILEY et SCHOOLERY dont nous avons parlé.

Effectivement, c'est un moyen d'expliquer le blindage progressif de l'atome d'étain en α, qui augmente dans l'ordre Cl, Br, I en supposant conserver le classement relatif en grandeur des anisotropies des liaisons C-X pour les liaisons Sn-X.

Ce qui est gênant dans ce type d'explication, c'est lorsqu'on arrive dans la série à n = 4. Une molécule de ce type parfaitement symétrique ne doit pas être magnétiquement anisotrope.

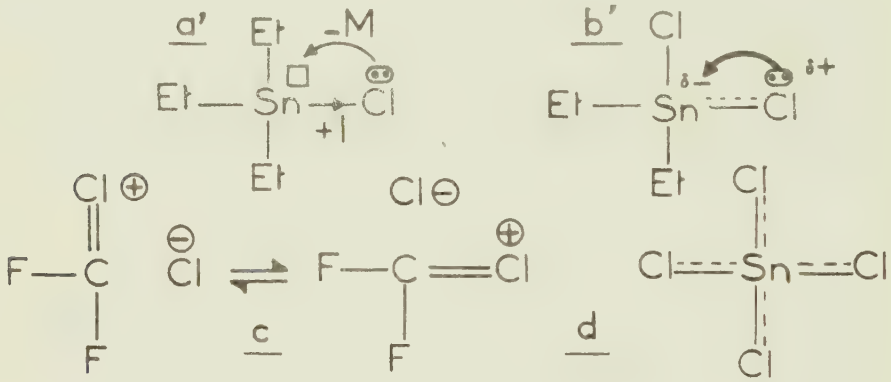
L'existence des liaisons multiples résultant d'une délocalisation électronique nous parait plus rationnelle. Dans la série Cl_nSnEt_{4-n}, on peut traduire schématiquement, par exemple, le fait que le chlore peut céder partiellement un de ses doublets électroniques libres au noyau d'étain disposant d'orbitales vacantes dans sa couche de valence (figure a') par un effet -M. (p.58).

Ce retour électronique, s'il existe, doit être faible mais joue un rôle important dans l'effet d'écran. L'effet électron attracteur inductif +I du chlore l'emporte et le noyau d'étain est plus déblindé que dans le tétraéthylétain. Pour expliquer le cas n = 2, on peut écrire une forme de résonance (figure b') analogue à la forme limite (figure c) écrite pour les composés F_nCCl_{4-n} (17) mais avec la participation d'une orbitale d. On pourrait donc représenter la délocalisation résonante pour n = 4 par le schéma (d), page 58.

Il faut remarquer que cet effet est d'autant plus important que la taille de l'halogène se rapproche davantage de celle

de l'étain, c'est-à-dire qu'il est maximum pour I.

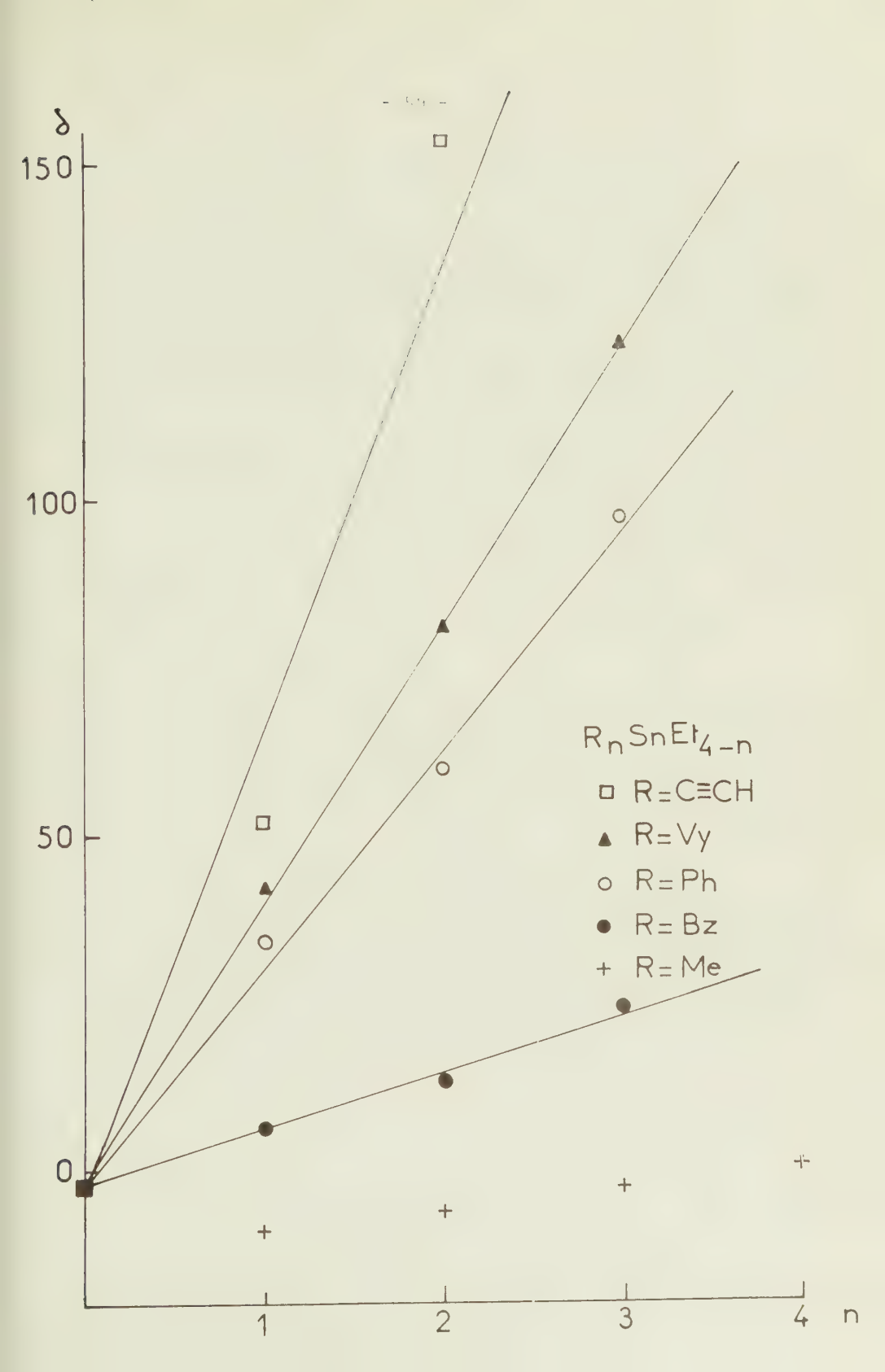
Pour les carbones sp_2 dans les halogénobenzènes, c'est au contraire le fluor qui est le plus fort donneur par résonance la taille de cet atome se rapprochant plus de celle du carbone substitué.



COMPOSES DE TYPE R_nSnEt_{4-n}.

La perturbation, apportée au déplacement chimique relatif des noyaux d'étain appartenant à ce type de composés par substitution progressive des groupements éthyles, dépend dans une large mesure de la nature du groupement auquel appartient l'atome de carbone introduit en α du noyau d'étain.

Sur le graphe représentant les déplacements chimiques en fonction de n (p.59), on note en effet un déplacement vers les champs forts lorsqu'on passe d'un carbone dont l'état d'hybridation est sp_3, à un atome de carbone sp_3 benzylique, puis à un atome de carbone sp_2 benzénique, puis un atome de carbone sp_2


δ
150
100
50
0
1
2
3
4
n
R_nSnEt_{4-n}
R=C≡CH
R=Vy
R=Ph
R=Bz
R=Me

vinylique et enfin, un atome de carbone de type sp acétylénique.

L'effet purement inductif des substituants donnerait le résultat inverse de celui observé. Si on se réfère aux travaux de HINZE et JAFFE (12), (13), le caractère électronégatif de l'atome de carbone croit lorsqu'on passe de l'hybridation sp_3 à sp. Nous nous référons à cette échelle à titre purement indicatif, les échelles de PAULING ne distinguant pas la structure électronique des carbones étudiés.

		orbitales hybridées		électronégativité
	sp_3	te, te, te, te		2,48
C	sp_2	tr, tr, tr, π	σ	2,75
			π	1,68
	sp	di, di, π, π	σ	3,29
			π	1,69

L'augmentation de l'électronégativité de l'orbitale σ, du carbone sp_3 au carbone sp, doit entrainer au niveau de la liaison σ, Sn-C, une diminution de l'effet d'écran électronique pour le noyau d'étain. Il faut donc envisager qu'un phénomène inverse résultant de liaisons supplémentaires ou d'interactions magnétiques se produit.

Si nous regardons la structure des molécules étudiées, nous constatons que le déplacement chimique croit avec le caractère de liaison multiple du carbone en α, lui-même traduisant une augmentation de la densité électronique. Ceci nous amène à penser ici encore que l'effet de blindage du noyau d'étain pourrait être dû à ces électrons disponibles sur les chaînes insaturées, à condition toutefois qu'une délocalisation puisse intervenir jusqu'à lui.

Additivité des effets des substituants.

Du graphe (p. 59) où nous avons rapporté pour les composés R_nSnEt_{4-n} le déplacement chimique en fonction de n, ressort une relation linéaire.

Ainsi, pour les cinq séries étudiées, nous avons remarqué qu'il existait les quatre relations suivantes :

R = Bz $\quad \delta ppm = 8,5\ n - 2$

R = Ph $\quad \delta ppm = 32,5\ n - 2$

R = Vy $\quad \delta ppm = 42\ n - 2$

R = C≡CH $\quad \delta ppm = 69,5\ n - 2$ (approximatif dans le cas n = 1)

Pour le cas R = Me, par contre une relation ne peut être écrite parce que n = 0 est singulier (voir figure p.64).

Nature de cette additivité.

Nous avons montré par RMN ^1H que l'on pouvait, pour la même série de composés R_nSnEt_{4-n}, établir quatre relations liant n et le déplacement chimique interne Δ du groupement éthyle. (p.27).

R = Bz $\quad \Delta ppm = 0,046\ n - 0,396$

R = Ph $\quad \Delta ppm = 0,166\ n - 0,396$

R = Vy $\quad \Delta ppm = 0,060\ n - 0,396$

R = C≡CH $\quad \Delta ppm = 0,10\ n - 0,396$ (n = 3 n'a pas été synthétisé)

Pour le cas R = Me, une telle relation ne peut être établie. Cette seconde série de relations est, d'après R.CAVANAUGH et B.P.DAILEY (14), rattachée comme nous l'avons vu à l'électronégativité du groupement substituant le radical éthyle par la

relation :

$$E' = 0{,}0114\ \Delta + 1{,}78 \text{ pour } Et\text{-}Sn(Et_{3-n}R_n).$$

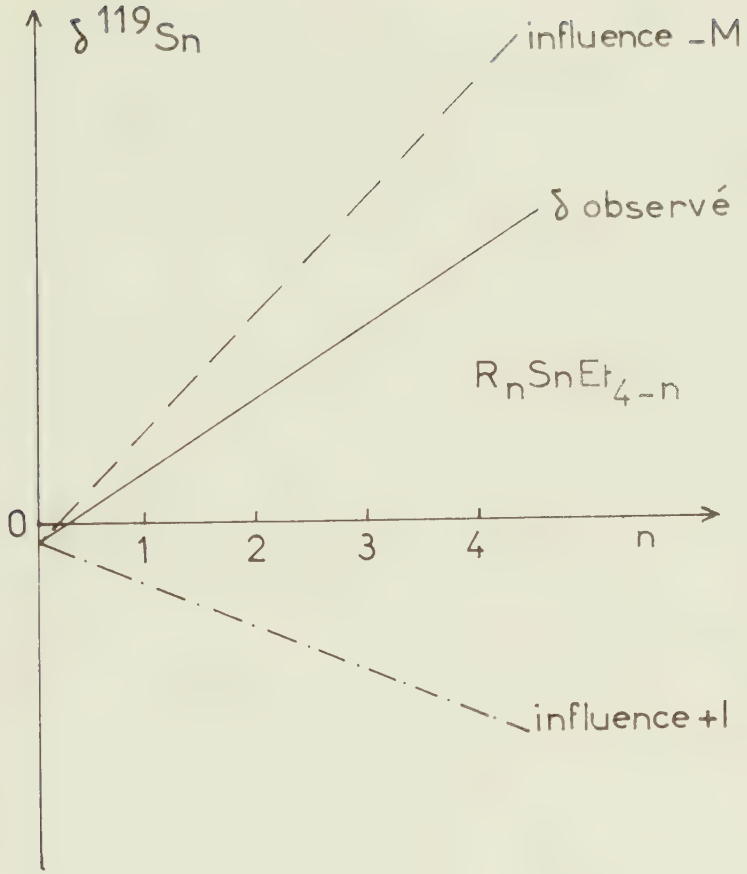
L'analyse de ces deux résultats montre que si la substitution d'un radical éthyle par un autre substituant monovalent R, se traduit par une variation linéaire de l'électronégativité de groupe, une variation linéaire du déplacement chimique de l'étain 119 est observée. Cette affirmation ne peut s'expliquer que par un "retour d'électrons", lui même linéaire, sur l'étain ce que traduit le graphe (p.63).

Comme nous l'avions admis, dire que l'électronégativité de groupe augmente, cela signifie exclusivement qu'au niveau de la liaison C-Sn du groupement éthyle, la densité électronique du doublet de liaison voit son centre de gravité déplacé vers l'étain. Ceci ne peut être dû qu'à un effet inductif +I des substituants. Si le déplacement chimique croit malgré cet effet +I, c'est qu'un effet -M de retour de doublets libres p ou d'électrons π vers l'atome d'étain se produit. Cet effet -M, extrêmement faible par rapport à l'effet +I, ne peut inverser la variation d'électronégativité produite par substitution. Mais, en ce qui concerne l'effet d'écran, il faut bien admettre que l'effet -M est prépondérant.

Pour schématiser ce retour électronique sur l'atome d'étain, dans le cas des quatre groupements insaturés étudiés, nous proposons les formes de résonance indiquées sous le graphe.

Cas de R = Me.

Le comportement du substituant méthyle, présente une analogie frappante avec celui du chlore comme l'indique le graphe (P.64). Cette analogie de comportement a déjà été rencontrée

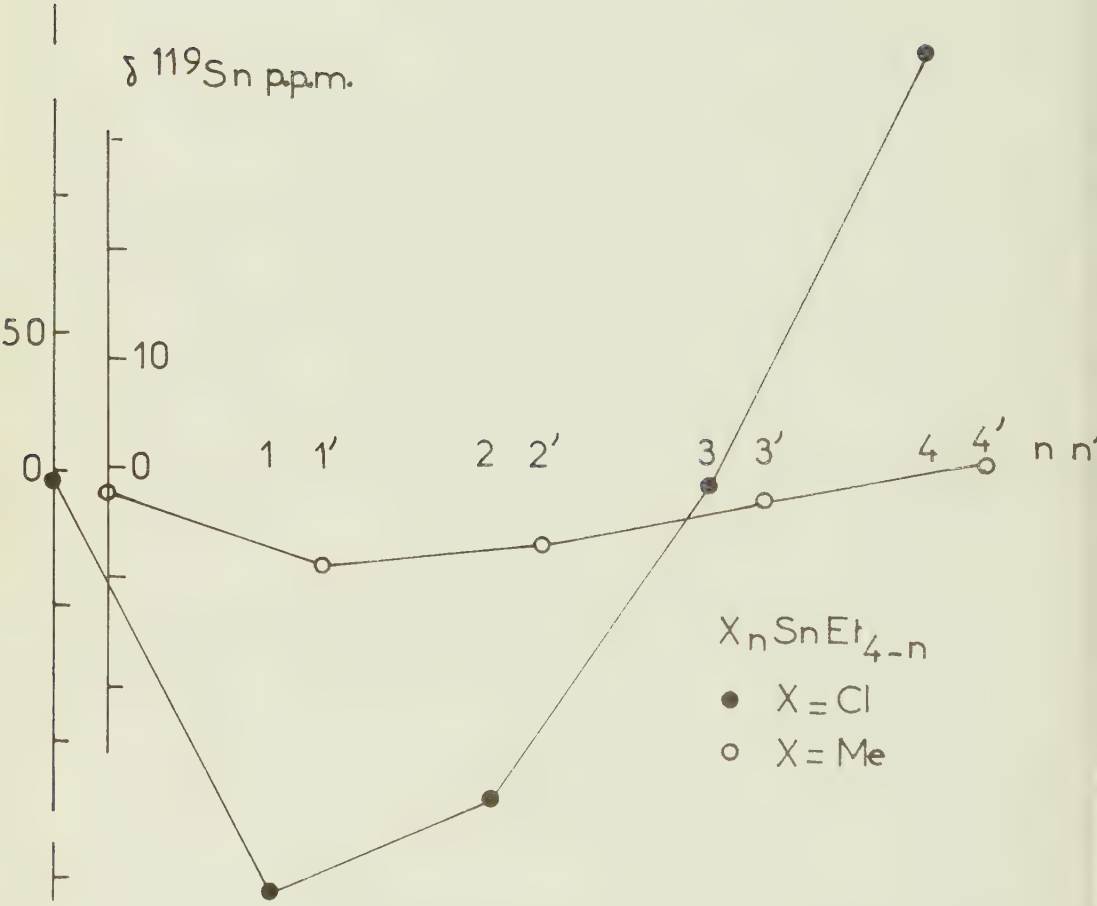


$R_3-\overset{\delta^-}{Sn}=\langle\bigcirc\rangle^{\delta^+}$,

$R_3-\overset{\delta^-}{Sn}=CH=\overset{\delta^+}{CH_2}$

$R_3-\overset{\ominus}{Sn}=CH\langle\overset{H^{\oplus}}{\bigcirc}\rangle$,

$R_3-\overset{\delta^-}{Sn}=C\equiv\overset{\delta^+}{CH}$


δ 119Sn p.p.m.
50
0
10
0
1 1'
2 2'
3 3'
4 4'
n n'
XnSnEt4-n
X = Cl
X = Me

lors de l'étude de la résonance du carbone 13 des composés CH_nX_{4-n}, par H.SPIESECKE et W.G.SCHNEIDER (9).

Bien que la différence d'effet +I soit faible, le caractère moins donneur par effet inductif du groupement méthyle par rapport au groupement éthyle rend compte lorsque n = 1 d'un déplacement chimique inférieur à celui du tétraéthylstannane.

Le caractère donneur des groupements croît dans l'ordre (18)

$$H < CH_3 < CH_2R < CHR_2 < CR_3$$

ce qui n'est pas compatible avec le classement $\delta^{119}SnMe_4 > \delta^{119}SnEt_4$. On peut expliquer un reblindage du noyau d'étain pour n > 2, en invoquant un phénomène d'hyperconjugaison du groupement méthyle, blindage qui atteint un maximum pour le tétraméthylstannane.

Le cas du groupement tertiobutyle qui supprime toute hyperconjugaison est intéressant à observer. Le groupement tertiobutyle étant plus donneur que le groupement éthyle, on observe logiquement :

$$\delta^{119}SnEt_2tBu_2 \ (+19 \text{ ppm}) > \delta^{119}SnEt_4 \ (-2 \text{ ppm}) \text{ et}$$

$$\delta^{119}SnEt_2tBuCl (-134 \text{ ppm}) > \delta^{119}SnEt_3Cl (-155 \text{ ppm})$$

Comparaison des blindages relatifs alcènes, alcynes.

Un effet de résonance agissant en sens inverse de l'effet inductif attracteur des carbones en α sp_2 ou sp étant admis, on comprend mal néanmoins que pour le groupement éthynyle le déplacement chimique puisse traduire une délocalisation plus élevée que pour le groupement phényle.

Pour expliquer l'ordre relatif des déplacements chimiques

$$\delta^{119}SnEt_{4-n}(C{\equiv}CH)_n > \delta^{119}SnEt_{4-n}Vy_n > \delta^{119}SnEt_{4-n}Ph$$

il faut superposer à l'effet -M les perturbations classiques apportées par les courants électroniques induits par le champ magnétique appliqué.

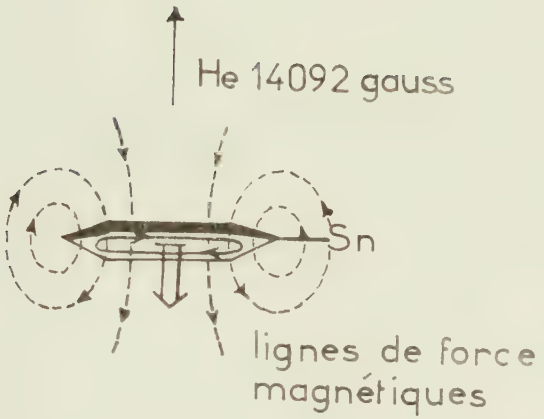
Pour les composés substitués par des groupements phényles, on doit attendre un déblindage dû au mécanisme schématisé (figure p.67). Dans le cas d'un groupement éthynyle par contre, un blindage apparent du noyau d'étain se produit suivant le schéma indiqué (figure p.67)La présence d'électrons π crée un champ magnétique induit sous l'action du champ magnétique externe appliqué pour provoquer la résonance.

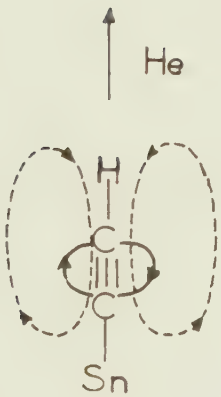
Sur un noyau aromatique et à cause du sens des lignes de force, le noyau d'étain nécessite un champ plus faible pour résonner. C'est le phénomène inverse pour le noyau d'étain greffé sur un groupement éthynyle.

COMPOSES PRESENTANT EN α DE L'ATOME D'ETAIN LES HETEROATOMES AZOTE, OXYGENE, OU SOUFRE.

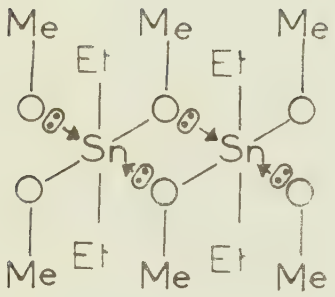
Les déplacements chimiques reflètent pour les stannylamines et les alcoxydes étudiés, les propriétés particulières aux atomes d'azote, d'oxygène et de fluor. Ces derniers, de taille relativement petite, appartenant à la première période et d'électronégativité élevée, ont un comportement analogue aux halogènes. Ils sont donneurs de doublets mais plus particulièrement par liaison de coordination.

On peut se demander si le blindage relatif des atomes d'étain dans le cas des alcoxystannanes provient d'une interaction du type I ou du type II.

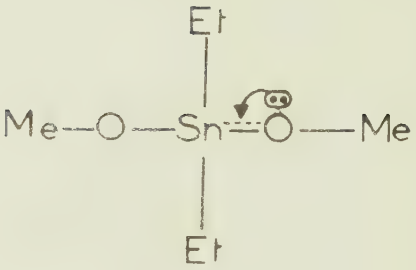




Aspect des lignes de force au niveau du noyau d'étain



type I

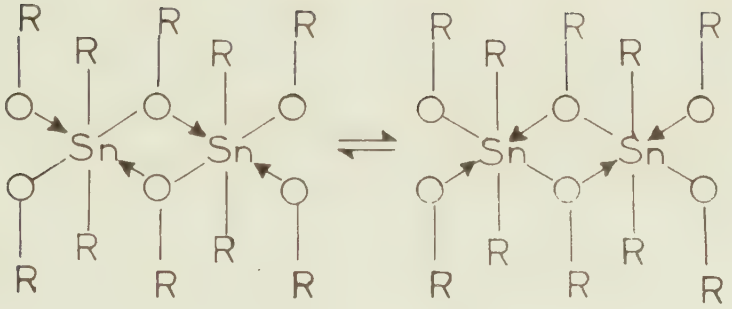


type II

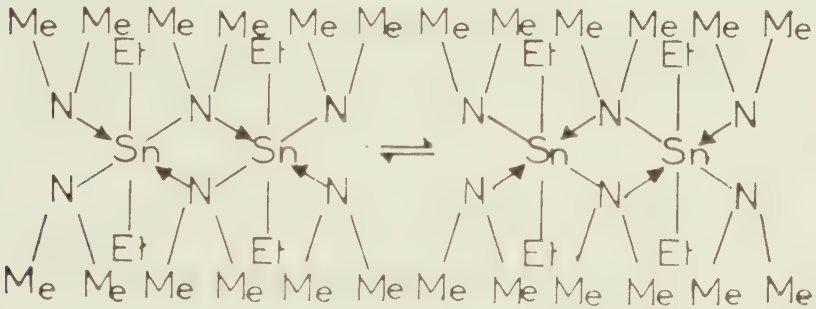
L'effet de solvant indiqué pour le diméthoxydiéthylstannane sur le tableau p.133 et l'absence de spectre satellite est en faveur de la structure I. Néanmoins, les liaisons de coordination ne peuvent évidemment s'établir que si aucun empêchement stérique n'intervient.

Par rapport au tétraéthylstannane, on relève un blindage important dans le cas du diméthoxydiéthylstannane, puisque de l'ordre de 181 ppm. Par contre, pour le ditertiobutoxydiéthylstannane, le blindage est moins important puisque le déplacement n'est que de 31 ppm.

L'absence de satellites qui résulteraient d'un couplage des noyaux soulignés $\underline{Sn}$-O-$C\underline{H}_3$, implique des échanges rapides à température ambiante aboutissant à une structure résonante analogue à celle invoquée pour les dérivés mixtes $R_2Sn(OR)X$ (5).



Pour le composé bisdiméthylaminodiéthylstannane, on trouve un déplacement chimique de 67 ppm. On peut donc imaginer l'intervention d'une structure résonante.



Cette structure est confirmée par l'absence de couplage à température ambiante entre le noyau d'étain et les hydrogènes du groupement diméthylamino.

Le bisdiéthylaminodiéthylstannane, quant à lui, présente un déplacement chimique négatif (-21 ppm), l'encombrement stérique produit par les groupements éthyles portés par l'atome d'azote empêchant cet atome de disposer de son doublet pour créer une liaison de coordination. Cette coordination étant réduite

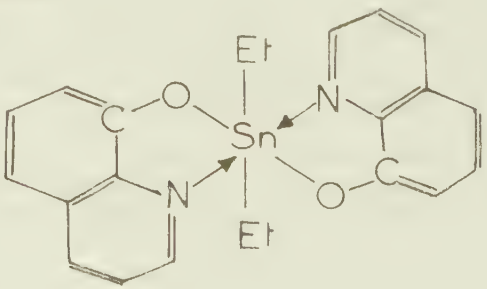
ou empêchée totalement, le déplacement chimique ne traduit alors que l'effet de l'électronégativité des atomes d'azote qui déblinde le noyau d'étain.

La présence d'un couplage hétéroatomique $\underline{Sn}$-N-$C\underline{H}_2$-CH_3, indique d'autre part que la liaison Sn-N est localisée.(p.42).

Les déplacements chimiques relatifs aux composés comportant en α des atomes de soufre, de taille intermédiaire entre les atomes de la seconde période azote, oxygène, fluor et ceux de la cinquième à laquelle appartient l'iode, sont trop gros pour donner des liaisons de coordination. Le soufre semble cependant trop petit pour se prêter à un effet -M vers l'étain, compte-tenu de ce qu'il ne dispose que de deux doublets d'électrons libres et qu'il a une électronégativité comparable à celle de l'iode.

En conséquence, les déplacements chimiques ne font que traduire l'effet inductif électron attracteur du soufre, l'effet -M faible,s'il existe, n'intervenant pas.(15).

Pour montrer le rôle de l'indice de coordination sur le déplacement chimique, nous noterons le déplacement chimique de l'oxinate de diéthylétain qui est de +264 ppm. Il s'agit là d'une association intramoléculaire (16). Ce composé qui est un monomère, présente deux liaisons avec le groupement 8 hydroxyquinoléine suivant le schéma :



BIBLIOGRAPHIE.

(1) H.S.GUTOWSKY et C.S.JUAN, J.Chem.Phys. 37 (1962), 2198.
(2) J.J.BURKE et P.C.LAUTERBUR, J.Amer.Chem.Soc., 83 (1961), 326.
(3) B.K.HUNTER et L.W.REEVES, Canadian J.Chem. 46 (1968), 1399.
(4) A.G.DAVIES, P.G.HARRISON, J.D.KENNEDY, T.N.MITCHELL, R.J.PUDDEPHATT, W.McFARLANE, J.Chem.Soc.(C) (1969), 1136.
(5) A.C.CHAPMAN, A.G.DAVIES, P.G.HARRISON, W.McFARLANE, J.Chem. Soc. (C) (1970), 821.
(6) E.SCHNELL, E.G.ROCHOW, J.Amer.Chem.Soc. , 78 (1956), 4178.
(7) L.VERDONCK et G.P.VAN DER KELEN, Z.Elektrochem., 69 (1965),478.
(8) J.LORBERTH et H.VAHRENKAMP, J.Organometal.Chem., 11 (1968),111.
(9) H. SPIESECKE et W.G.SCHNEIDER, J.Chem.Phys. 35 (1961), 722.
(10) K.M.MACKAY et R.WATT, J.Organometal.Chem., 6 (1966), 336.
(11) K.M.MACKAY, A.E.WATT et R.WATT, J.Organometal.Chem., 12 (1968), 49.
(12) J.HINZE, H.H.JAFFE, J.Amer.Chem.Soc., 84 (1962), 540.
(13) J.HINZE, H.H.JAFFE, J.Phys.Chem., 67 (1963), 1501.
(14) J.R.CAVANAUGH et B.P.DAILEY, J.Chem.Phys., 34, 4 (1961), 1099.
(15) E.V.VAN DEN BERGHE, G.P.VAN DER KELEN, J.Organometal.Chem., 26 (1971), 277.
(16) K.KAWAKAMI, R.OKAWARA, J.Organometal.Chem. 6 (1966), 249.
(17) L.H.MEYER, H.S.GUTOWSKY, J.Amer.Chem.Soc., 75 (1953), 481.
(18) A.W.TAFT, M.S.NEUMANN, "Steric effects in Organic Chemistry", Wiley, New York, (1956).

CHAPITRE III

COUPLAGES HETERONUCLEAIRES ^{n}J, DANS LES DERIVES AROMATIQUES DE L'ETAIN.

COUPLAGES HETERONUCLEAIRES ^{n}J ETAIN PROTON, DANS LES DERIVES AROMATIQUES DE L'ETAIN.

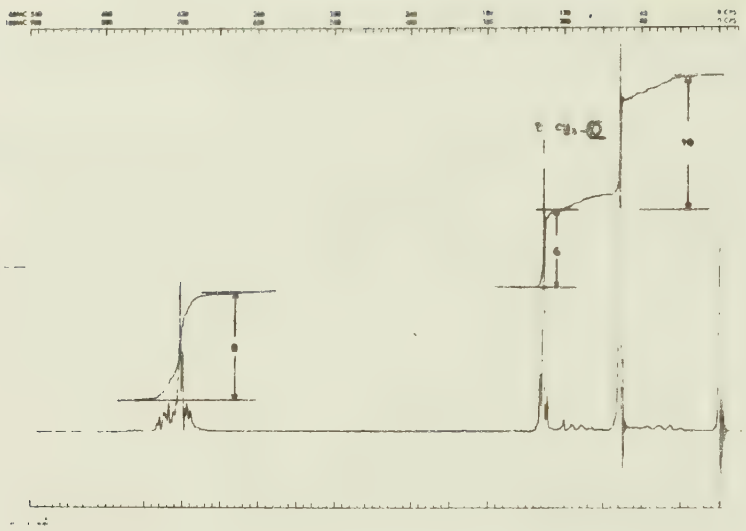
En étudiant le déplacement chimique de ^{119}Sn, nous avons eu l'occasion de vérifier certaines données relatives aux couplages hétéronucléaires étain proton à longue distance.

On observe dans certains composés aromatiques substitués par un hétéroatome doté d'un moment de spin, un couplage à longue distance entre un proton du cycle, ou les protons d'un groupement substituant le cycle et l'hétéroatome. C'est le cas,par exemple, pour le fluor et l'hydrogène situés en para dans le fluorobenzène (1). La constante de couplage $J^{19}F\text{-}H$ est alors de 3Hz.

De tels couplages ont été mis en évidence pour des composés plus proches des nôtres, comme le tétraparatolylplombane et l'hexaparatolyldiplombane (2), le plomb ayant un isotope ^{207}Pb de spin I = 1/2 dont l'abondance naturelle est de 21,11%.

Au cours d'un travail parallèle, nous avions montré qu'il était possible qu'un tel couplage existe pour des molécules stanniques (3), et nous avions même mesuré pour le dérivé para-xylyltriméthylstannane un couplage $^{7}J\ \underline{Sn}\ C\underline{H}_3$ égal à 9 Hz (4) ; en accord avec un résultat connu à propos des dérivés du phosphore 31, selon lequel le couplage étudié augmente lorsqu'on intercale un méthylène entre le noyau phényle et l'hétéroatome (5).

Sur un spectre de résonance magnétique nucléaire, tel que celui donné à titre d'exemple figure P.76,un couplage hétéronucléaire à longue distance se manifeste par une figure présentant un pic central avec, de part et d'autre, deux pics latéraux équidistants qui, le plus souvent, apparaissent sous forme d'épaulements, ce couplage $J\ \underline{Sn}\ C\underline{H}_3$ étant de l'ordre de quelques Hertzs.



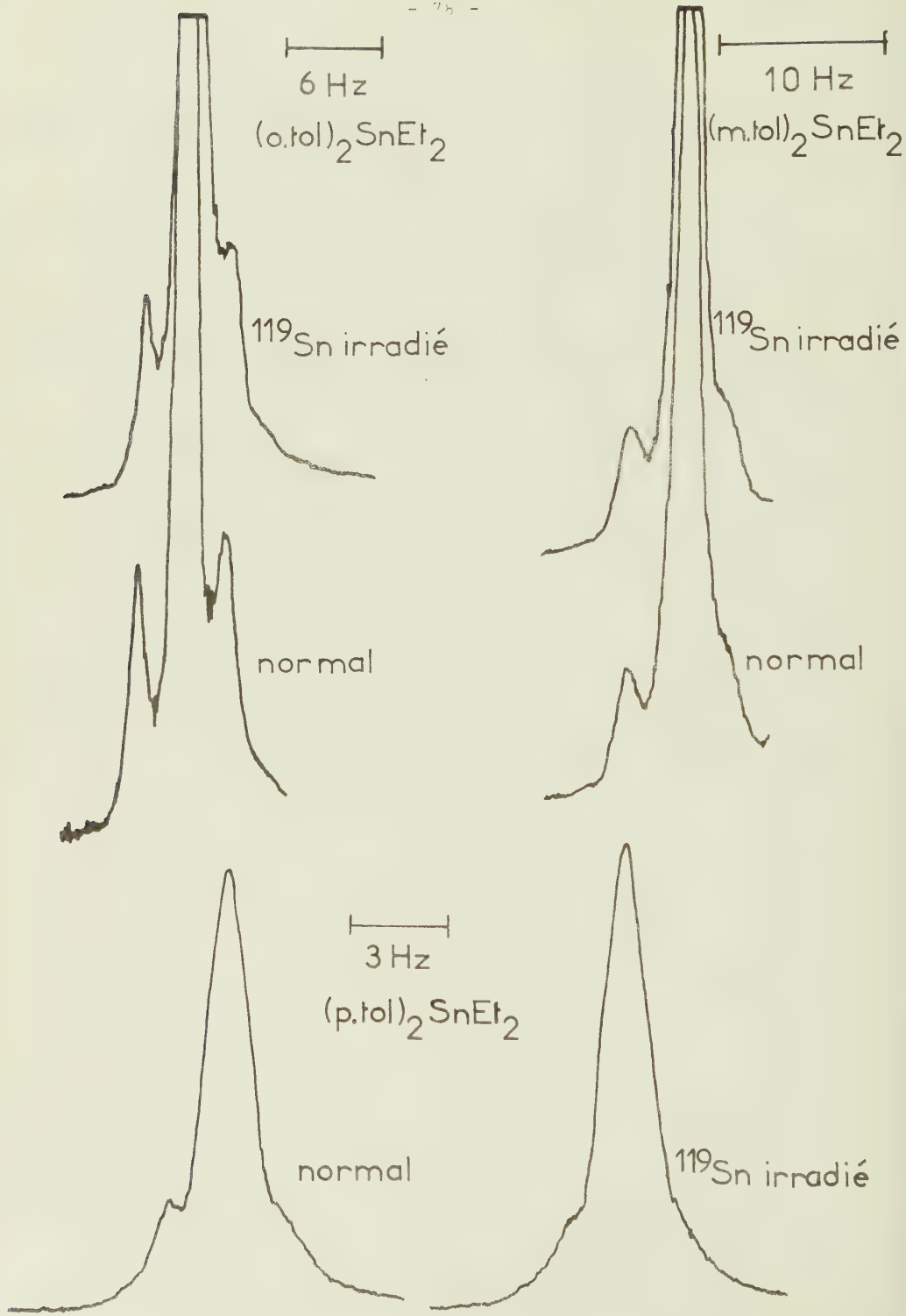
La valeur faible de la constante ^{n}J Sn CH_3 (n = 1, 5, 6, 7) explique que l'on ne puisse pas distinguer le couplage $J^{119}SnCH_3$ de celui $J^{117}Sn\ CH_3$, sauf dans le cas du dérivé benzylique n = 1, les moments magnétiques des deux isotopes étant peu différents.

La preuve indiscutable de la nature de ce type d'interaction a été fournie par le découplage hétéronucléaire. On note, en effet, lorsqu'on irradie les noyaux d'étain 119 à leur fréquence de résonance, une nette diminution de l'intensité des pics latéraux dans le cas des dérivés ortho et para, le résultat étant moins bon dans le cas des dérivés méta. L'expérience d'irradiation est présentée figure p.78.

Par intégration du spectre de résonance ^{1}H, nous avions déjà eu une bonne indication, la surface des pics satellites correspondant à environ 16% de la surface totale du multiplet.

Néanmoins, pour le dérivé en méta pour lequel la constante de couplage est relativement grande, il se manifeste un couplage de type allylique suffisamment important entre le méthyle et les protons du cycle, pour gêner l'observation du couplage hétéronucléaire et partant la réalisation correcte de l'intégration.

Sur le tableau p.79, sont rapportés les valeurs des constantes de couplage ^{n}J Sn CH_3, ainsi que les déplacements chimiques $\delta\ CH_3$ en Hertzs par rapport au tétraméthylsilane.


6 Hz
(o.tol)2SnEt2
119Sn irradié
normal
10 Hz
(m.tol)2SnEt2
119Sn irradié
normal
3 Hz
(p.tol)2SnEt2
normal
119Sn irradié

ANALYSE DES SPECTRES A 60 MHz.

Composé	^{n}J	$J^{119}\underline{Sn}\ C\underline{H}_3$, $J^{117}\underline{Sn}\ C\underline{H}_3$ (Hz)	$\delta\ C\underline{H}_3$ (Hz)
$(p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_2SnEt_2$	^{6}J	3,3	135
$(m\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_2SnEt_2$	^{5}J	5,5	136,5
$(o\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_2SnEt_2$	^{4}J	5,5	136,5
$(o\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_4Sn$	^{4}J	6,3	135
$(o\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_2SnI_2$	^{4}J	6	148,8
$(o\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_2SnBr_2$	^{4}J	7	144
$(o\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_2SnCl_2$	^{4}J	9,1	148,2
$(C_6H_5\text{-}CH_2)_2SnEt_2$	^{1}J	^{119}Sn 57,1 ^{117}Sn 55,5	135

Note : tous les produits ont été étudiés en solution dans le tétrachlorure de carbone à une concentration voisine de 20% en poids. Les constantes de couplage ont été mesurées sur l'étalement 1/5 d'un spectromètre JEOL C60H.

INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DE L'ATOME D'ETAIN SUR LA CONSTANTE DE COUPLAGE A LONGUE DISTANCE.

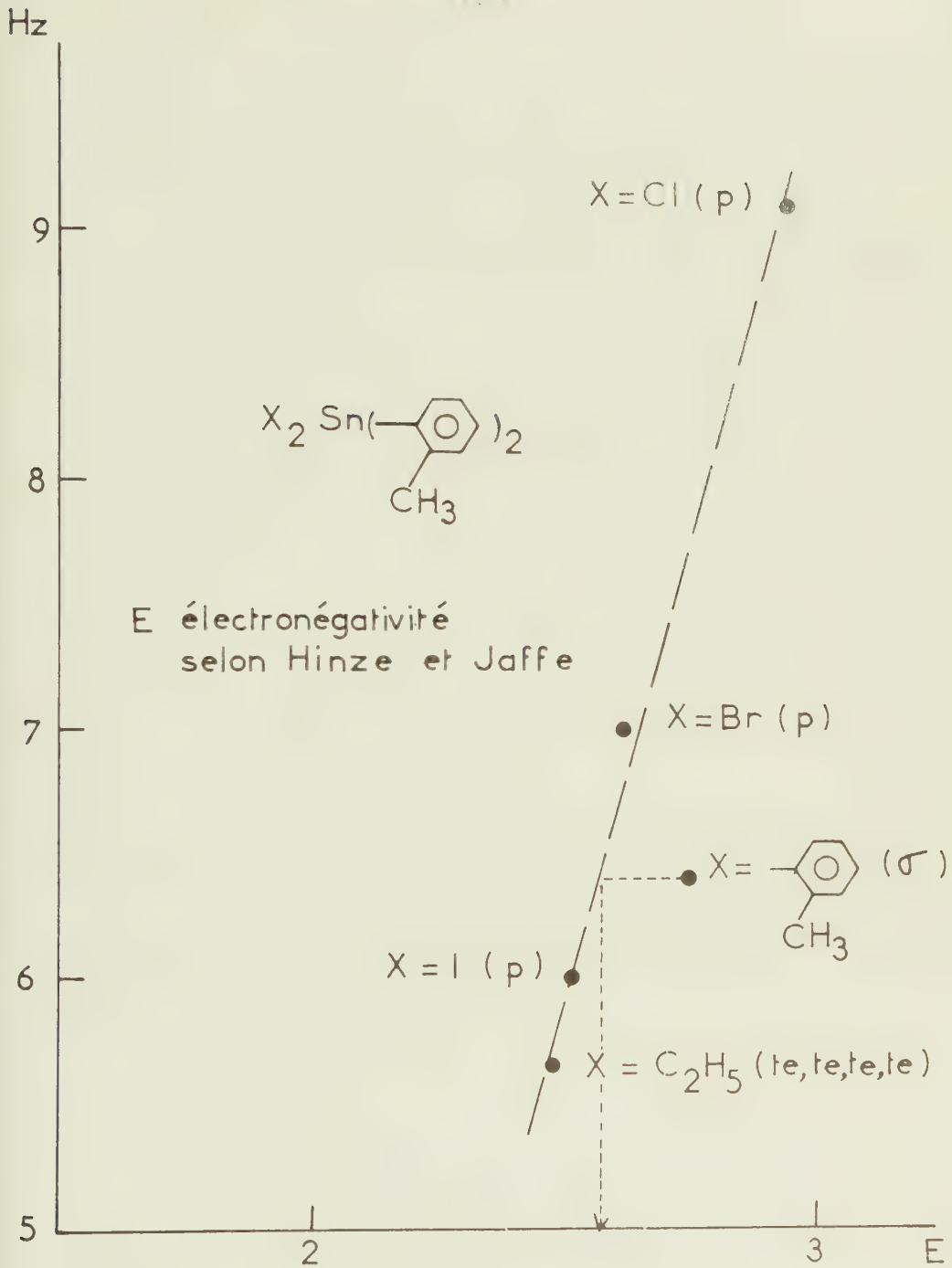
Comme le montrent les valeurs ^4J, on peut constater qu'une relation existe entre la grandeur des couplages J $\underline{Sn}$ $\underline{CH}_3$ et la nature des substituants de l'atome d'étain pour des composés de structure $(o\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)_2SnX_2$.

Pour les couplages hétéronucléaires à grande distance phosphore hydrogène, il semble au contraire, d'après GRIFFIN et GORDON (5), qu'ils soient insensibles à la substitution, que les composés soient de type benzyle ou tolyle.

Par contre, dans un cas voisin, les composés conjugués acétyléniques, une variation notable intervient (6) suivant l'état d'oxydation de l'atome de phosphore.

En ce qui nous concerne, si nous relions la grandeur de la constante de couplage à la valeur de l'électronégativité de l'orbitale liante du premier atome du substituant lié à l'étain, en se rapportant à l'échelle établie par HINZE et JAFFE (7), nous avons une relation satisfaisante entre les deux paramètres, comme le montre la courbe p.81.

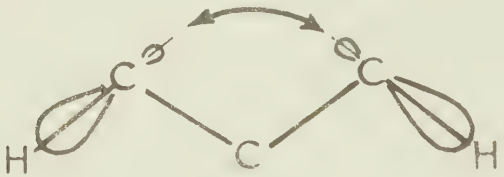
Cette courbe nous apporte une indication qualitative sur la grandeur de l'électronégativité de l'orbitale σ du carbone sp_2 aromatique. Elle devrait être inférieure à la valeur de 2,75 qui est celle des trois orbitales σ dans le cas de l'atome de carbone libre prêt à entrer en liaison avec une hybridation trigonale, ce qui se conçoit aisément puisque deux des substituants vont être eux-mêmes des atomes de carbone sp_2. La valeur trouvée est voisine de 2,6 dans l'échelle considérée. Par spectrométrie Mössbauer, R.H.HERBERT, H.A.STÖCKLER et W.T. REICHLE (8), ont déterminé une électronégativité de 2,59 pour le groupement C_6H_5- qui corrobore notre résultat.


Hz
9
8
7
6
5
2
3
E
X = Cl (p)
X2 Sn( )2
CH3
E électronégativité
selon Hinze et Jaffe
X = Br (p)
X = (σ)
CH3
X = I (p)
X = C2H5 (te, te, te, te)

NATURE DU COUPLAGE.

La nature du couplage hétéronucléaire à "grande distance" demeure assez mal connue dans la plupart des cas, et qualitativement deux hypothèses sont avancées suivant lesquelles le couplage peut être dit "à travers les liaisons", ou "à travers l'espace", pour les composés présentant une ou plusieurs liaisons intermédiaires doubles. Dans le cas général, cependant, S.STERNHELL (9) a montré que les électrons π sont responsables des couplages à longue distance.

Pour les composés où les liaisons entre les noyaux couplés sont toutes de type σ, l'hypothèse de MEINWALD (10) est satisfaisante et repose sur des conditions géométriques avec disposition en "M" des liaisons favorisant le recouvrement "des petits lobes d'orbitales opposées à la liaison σ".



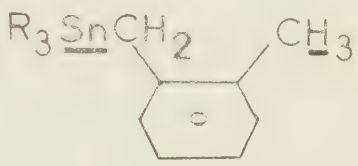
En ce qui concerne nos composés, ils se rattachent à la première catégorie définie et de plus, il ne semble pas y avoir d'ambiguité pour que nous choisissions entre un couplage "à travers les liaisons" et un couplage "à travers l'espace".

Nous pouvons rejeter les mécanismes "à travers l'espace", qui requièrent entre les hétéroatomes concernés des distances interatomiques de l'ordre de la somme des rayons de Van der Waals. Ces

mécanismes sont effectivement invoqués (11) lorsque la stéréochimie des composés est compatible avec cette exigence.

Les couplages que nous avons observés sont de nature allylique ou homoallylique (3) (4).

allylique



homoallylique

Nous pouvons donc dire a priori, en suivant KARPLUS (12), que ces couplages sont dus principalement à un effet de résonance provenant d'une intervention des électrons π du noyau phényle, associée à une hyperconjugaison du groupement méthyle ou méthylène.

Pour les couplages homoallyliques, il nous faut émettre une réserve car, comme l'ont fait remarquer GRIFFIN et GORDON (5), il y a un couplage homoallylique pour le composé $(CH_3\text{-}C_6H_4)_3CP(O)Cl_2$ entre le phosphore et les hydrogènes du groupement méthyle en para, alors qu'il est manifeste que la fonction triarylméthyle est incapable d'hyperconjugaison.

Toutefois, ce mécanisme est satisfaisant dans la série des tolyles où J Sn CH_3 diminue suivant que le méthyle passe de la position ortho à méta, puis para, ce qui parait normal.

Ce qui est plus difficile à expliquer, c'est la grandeur relative des couplages allyliques et homoallyliques, ces derniers étant les plus grands pour des composés analogues.

Si on compare par exemple ^4J dans $(o\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)SnMe_3$ et ^5J dans $(o\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4)CH_2Sn\text{-}Me_3$, on note ^4J = 5,2 Hz et ^5J = 5,25 Hz, résultat dans le même sens que celui rencontré par GRIFFIN et GORDON (5) dans les couplages phosphore hydrogène. C'est cette difficulté, ajoutée au fait que le mécanisme par hyperconjugaison n'est pas entièrement satisfaisant, qui a conduit GRIFFIN et GORDON à envisager l'intervention d'une interaction entre les orbitales vides 3d du phosphore et le nuage aromatique du noyau phényle.

Cette hypothèse reprenait une idée de A.SHEPPARD (13) qui, à propos d'un retour de densité électronique sur le cycle aromatique substitué par un groupement trifluorométhyle, l'expliquait par une interaction de type orbitale *p* de l'atome de fluor, nuage électronique π du noyau phényle.

L'extension réalisée pour le phosphore nous parait plus concluante pour le cas de l'atome d'étain, car un critère supplémentaire va s'introduire, celui de la taille relative étain carbone.

Il s'agit d'étudier le recouvrement des orbitales π des atomes de carbone formant le nuage électronique du noyau phényle et des orbitales vides de l'hétéroatome, et d'impliquer ces dernières pour la transmission des couplages à longue distance dans ce type de composé, mais en plus d'imaginer ce recouvrement en fonction de la taille des atomes. Si nous comparons le rayon de covalence du carbone 0,77 Å à celui de l'atome d'étain 1,41 Å, nous notons une énorme différence de taille entre les atomes concernés. Si nous considérons que les orbitales vides, 5d par exemple, sont extrêmement diffuses de par le numéro de la couche étudiée, il est raisonnable de penser que le "recouvrement" va être difficile dans le cas où l'étain est directement lié au cycle.

Par contre, si un méthylène est interposé, celui-ci peut permettre à l'atome d'étain d'adopter une position angulaire favorable à un recouvrement plus important.

L'importance de cette notion de recouvrement maximum revêt toute sa signification si on s'intéresse aux dérivés ortho, méta et paraxylyle (4). Les constantes de couplage hétéroatomiques respectives sont : ^{5}J = 5,2 Hz ; ^{6}J = 7,8 Hz ; ^{7}J = 9 Hz. On relève en effet un couplage nettement plus faible dans le cas de dérivé ortho. Cela ne signifierait-il pas que l'encombrement stérique introduit par le méthyle substituant le cycle aromatique fait dévier de sa position de recouvrement maximum le groupement $(CH_3)_3SnCH_2$?

BIBLIOGRAPHIE

(1) S.S.DHARMATI, M.M.DHINGRA, G.GOVIL et C.L.KHETRAPAL, Curr.Sci., 31 (1962), 414.

(2) W.KITCHING, V.G.KUMARDAS et P.R.WELLS, Chem.Commun., (1967), 356.

(3) M.DONADILLE, M.A.DELMAS, J.C.MAIRE et T.N.SRIVASTAVA, J.Organoemtal.Chem. 15 (1968), 244.

(4) M.DONADILLE, D.E.S. Université d'Aix-Marseille, Juin 1968.

(5) C.E.GRIFFIN et M.GORDON, J.Amer.Chem.Soc. 89 (1967), 4427.

(6) M.P.SIMONNIN, J.Organometal.Chem., 5 (1966), 155.

(7) J.HINZE, H.H.JAFFE, J.Amer.Chem.Soc., 84 (1962), 540.

(8) R.H.HERBER, H.A.STÖCKLER, W.T.REICHLE, J.Chem.Phys., 42 (7), (1965), 2447.

(9) S.STERNHELL, Rev.Pure and Applied Chem., 14, (1964), 15.

(10) J.MEINWALD et A.LEWIS, J.Amer.Chem.Soc. 83, (1961), 2769.

(11) P.C.MYHRE, J.W.EDMONDS et J.D.KRUGER, J.Amer.Chem.Soc., 88 (1966), 2459.

(12) M.KARPLUS, J.Chem.Phys., 33 (1960), 1842.

(13) W.A.SHEPPARD, J.Amer.Chem.Soc., 87 (1965), 2410.

CHAPITRE IV.

SPECTROMETRIE MOSSBAUER

LA SPECTROMETRIE MOSSBAUER ET L'APPAREILLAGE UTILISE.

Dans cette spectrométrie, le rayonnement γ,émis par désexcitation de noyaux contenus dans une source radioactive, est utlisé pour produire des transitions de noyaux identiques appartenant à la substance absorbante que constitue le composé organostannique étudié. On réalise donc une expérience d'absorption résonante.

La source radioactive est obtenue par bombardement neutronique des noyaux d'étain de masse 118 suivant la réaction

$$^{118}Sn + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{119m}Sn$$

Par ce procédé, on obtient donc 24,01% environ d'étain, dit métastable, de masse 119 et d'état de spin I = $\frac{11}{2}$ dans l'échantillon traité avec sa teneur naturelle en étain 118.

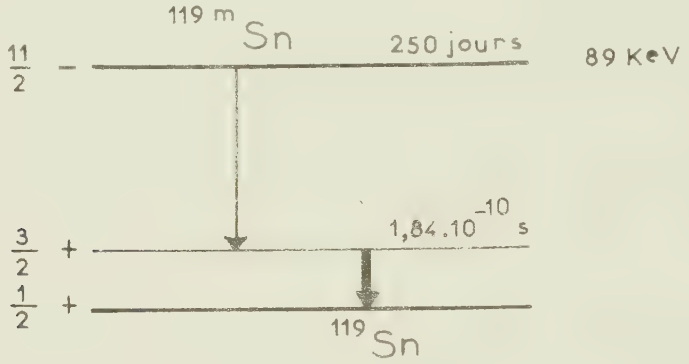
L'absorption résonante se produira donc uniquement pour les noyaux d'étain de masse 119 des absorbeurs étudiés, soit 8,58%, ce qui est très suffisant pour que le phénomène soit observé aisément.

L'activité radioactive initiale de notre source était de 5mC, ce qui correspond à une cadence de 2.10^{18} désintégrations par seconde.

Cette source émet donc un rayonnement γ d'énergie constante au repos. Cette énergie est modulée par effet DOPPLER. A cette fin, la source est placée sur la partie mobile d'un "transducteur électromagnétique" qui n'est autre chose qu'une platine vibrante, ce transducteur étant contrôlé par un "générateur d'onde" lui fournissant l'information relative au mouvement à décrire.

A un instant t, la vitesse relative source absorbeur étant v(t), l'énergie des photons γ émis sans recul est donc

$E = Eo(1 + \frac{v(t)}{c})$, Eo désignant l'énergie utilisée. Cette transition est celle de retour du niveau correspondant à l'état de spin $\frac{3}{2}$, au niveau $I = \frac{1}{2}$ donc d'énergie Eo = 23,87 KeV et de durée de vie $1{,}84.10^{-10}$s.



Désintégration de ^{119m}Sn

En se fixant certains paramètres, on peut balayer un intervalle d'énergie prédéterminé. Nous avons choisi un intervalle de vitesse compris entre

$$- 1 \text{ cms}^{-1} < v < + 1 \text{ cm.s}^{-1}$$

Tous nos spectres ont été enregistrés à accélération constante. La vitesse et l'énergie sont donc des fonctions linéaires du temps et le mouvement de la source est parabolique.

A l'aide d'un détecteur constitué par un cristal scintillateur d'iodure de sodium et d'un photomultiplicateur, nous avons stocké sur un "analyseur multicanaux" le taux de comptage instantané des photons non absorbés. Notre analyseur dispose de

400 canaux et 1000 pas de vitesse. Chaque canal correspond donc à 2,5 pas de vitesse ; les limites de variation de la vitesse ayant été fixées comme ci-dessus.

On obtient donc un spectre complet représentant l'absorption des photons γ en fonction de la vitesse de la source.

La synchronisation entre le mouvement mécanique de la source et l'analyseur se fait en déclanchant l'exploration des canaux, à l'aide d'une impulsion "début de stockage" une fois par cycle.

Le balayage des canaux se fait canal par canal à des intervalles de temps contrôlés par une horloge externe.

Un appareillage annexe permet de refroidir l'absorbeur placé dans un cryostat et de maintenir l'échantillon à la température souhaitée. Cet appareillage comprend essentiellement un groupe de pompage permettant de vider le cryostat de façon à supprimer les échanges thermiques avec l'atmosphère ambiante. Une meilleure régulation de la température est ainsi obtenue, ainsi qu'une économie d'azote liquide utilisé pour refroidir l'échantillon. Dans le cas de substances se dégradant à l'air libre, le vide évite les phénomènes d'hydrolyse ou d'oxydation. De même est évité le dépôt de givre sur le cryostat.

Le groupe de pompage utilisé comprend une pompe à absorption par zéolithes pour réaliser le vide primaire. Une pompe à ionisation fait passer le vide primaire de 10^{-2} Torr à un vide secondaire de l'ordre de 5.10^{-7} Torr.

Nous donnons p.92, la représentation schématique de l'ensemble de l'appareillage avec la désignation commerciale du matériel utilisé.

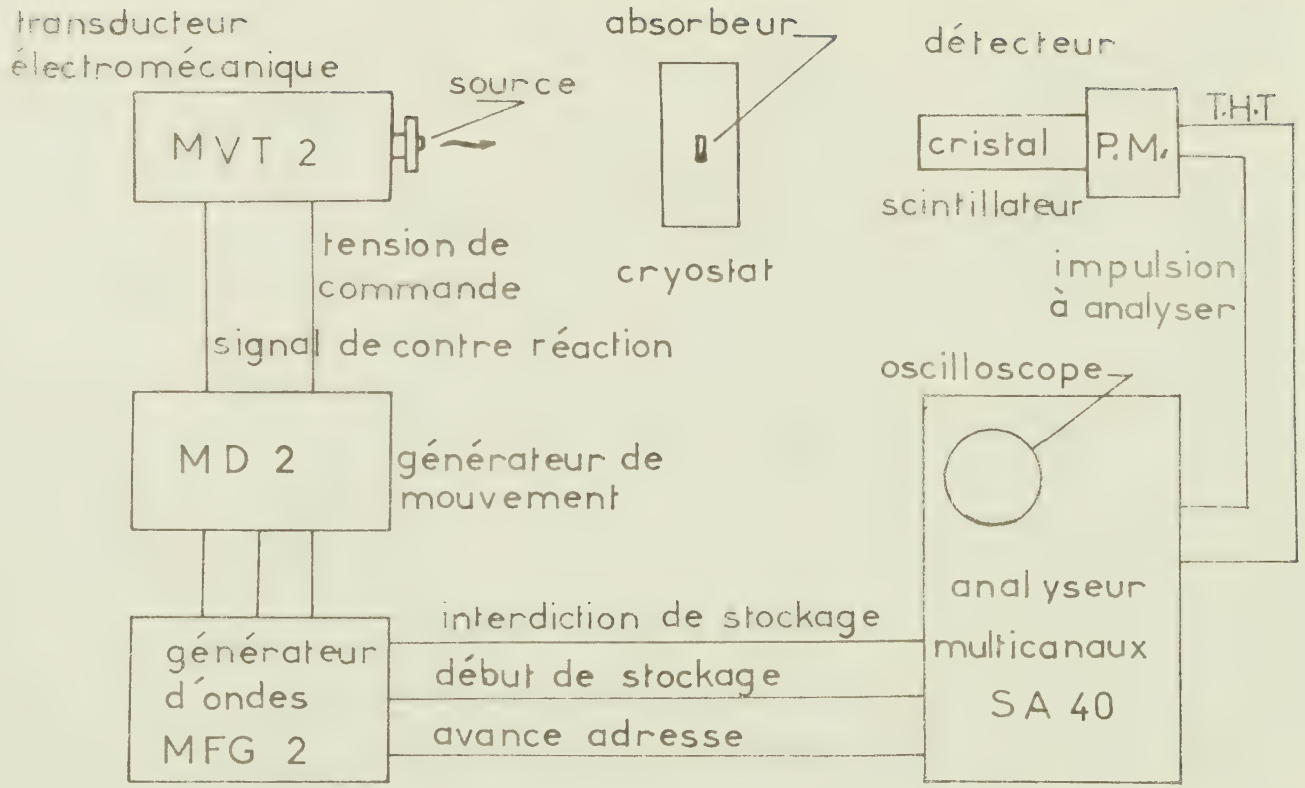


Schéma de principe du spectromètre Mössbauer

L'exploitation des résultats, dont un oscilloscope incorporé dans l'analyseur multicanaux permet la visualisation et l'estimation grossière, se fait en ce qui concerne le tracé ultérieur en utilisant une imprimante à bande marque Addo, qui par l'intermédiaire d'un chassis de commande type BK21, permet l'impression de chacune des adresses de la mémoire de l'analyseur.

A ce dispositif associé à un tracé manuel du spectre, a été substitué récemment le traitement direct des données sur bande perforée, couplé avec un traceur de spectre. Les paramètres obtenus à partir des lorentziennes définissant le spectre d'absorption sont affinés par un calcul sur ordinateur IBM 1130.

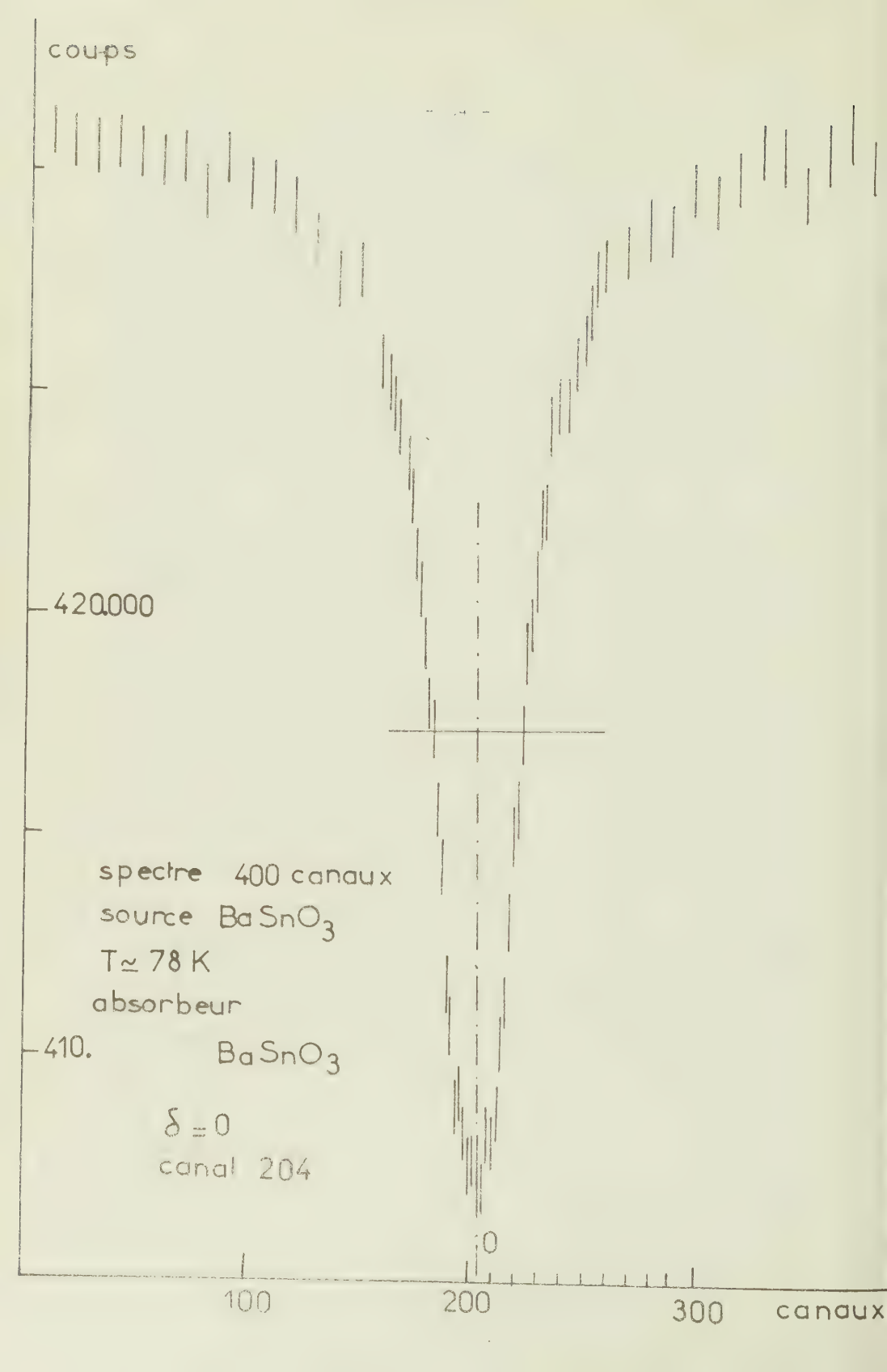
Pour les spectres tracés manuellement, nous avons fait correspondre à chaque abscisse (canal x) autour de l'ordonnée correspondante, une barre d'erreur $\pm\sqrt{N}$, où N est le nombre de coups stockés dans le canal X, cette barre d'erreur traduisant les fluctuations statistiques.

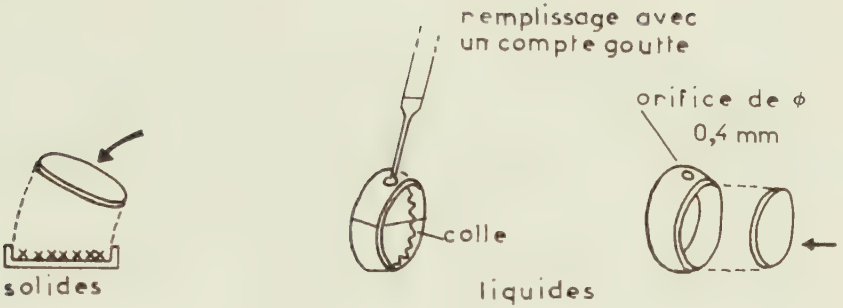
Pour déterminer la position vitesse relative source absorbeur nulle, nous avons réalisé le spectre d'absorption du stannate de baryum, substance dont est constituée notre source, condition suffisante pour qu'il n'y ait pas de déplacement chimique.

Les vitesses affectées du signe positif, correspondent à un rapprochement de la source et de l'absorbeur.

Le spectre p.94 nous a donc permis de situer l'abscisse origine des vitesses Doppler au canal 204.

Nous avons toujours compté un nombre de coups voisin de 500.000. L'absorbeur est placé dans des capsules en polyéthylène à raison de 20 mg par cm^2 environ. Pour les liquides, nous avons eu des difficultés de préparation de l'échantillon, du fait que le support cylindrique de polyéthylène doit être placé verticalement dans le cryostat. Les schémas ci-après montrent la solution adoptée.


coups
420.000
410.
spectre 400 canaux
source $BaSnO_3$
T≃ 78 K
absorbeur
$BaSnO_3$
δ = 0
canal 204
0
100
200
300
canaux



Dans ces conditions, et avec notre source, nous avons compté un nombre de coups par heure de l'ordre de 30000, ce qui entraîne un enregistrement d'une durée moyenne de 15 heures. La stabilité de notre appareillage a été testée en faisant des enregistrements dans le temps et nous avons remarqué la parfaite reproductibilité des paramètres obtenus.

Dans les intervalles de vitesse Doppler choisis, le support des raies Mössbauer devrait être en théorie une ligne horizontale. Nous avons constaté qu'il n'en est point ainsi. La courbe supportant les pics peut être assimilée à une portion de parabole dont l'abscisse du sommetest à la vitesse Doppler nulle et dont la concavité est tournée vers le haut. L'origine de ce phénomène est dans le déplacement périodique de la source. En effet, le nombre de photons stockés par l'analyseur est plus ou moins important, suivant que la source est plus ou moins proche du détecteur. Un autre inconvénient introduisant une estimation erronée de la probabilité d'effet Mössbauer, provient du fait qu'en même temps que le rayonnement γ, la source émet un rayonnement X d'énergie 25,2 KeV.

ASPECT DES SPECTRES.

A titre d'exemple, nous donnons le spectre du tétraéthyl-1,1,6,6 tétraoxa-2,5,7,10 distanna-1,6 cyclodécane (page 97). Pour ce composé, nous observons un dédoublement quadripolaire symbolysé par Δ, et un déplacement isomérique ou déplacement chimique δ . Ces deux paramètres,qui traduisent une énergie, sont exprimés simplement en unité de vitesse et nous avons choisi le $mm.s^{-1}$.

Les résultats sont donnés par rapport au stannate de baryum dont le déplacement est pratiquement identique à celui de l'oxyde d'étain SnO_2. Page 98 , sont rassemblés deux clichés de l'oscilloscope de l'analyseur montrant l'allure générale des spectres.

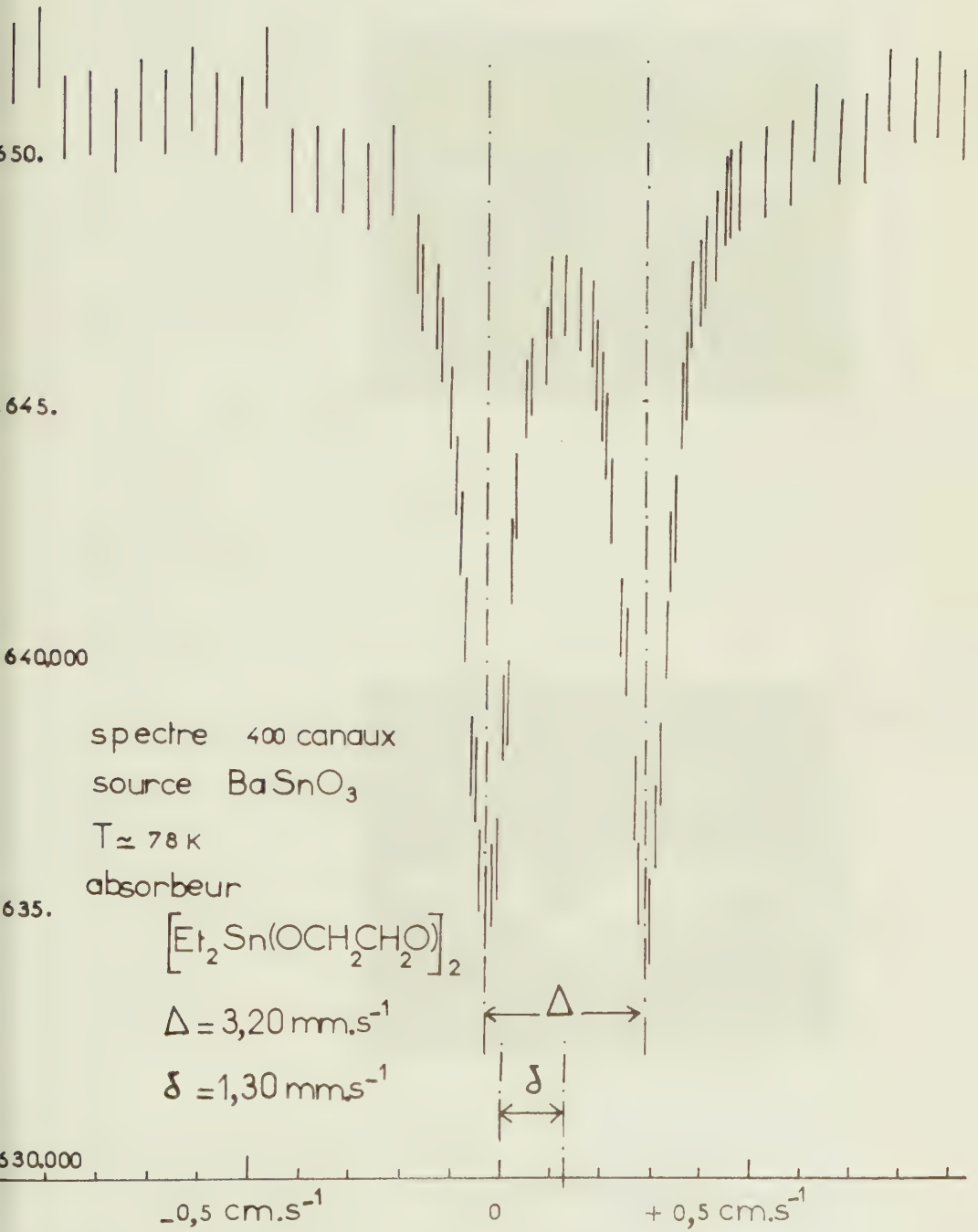
La dissymétrie des pics quadripolaires a été interprétée par GOLDANSKII(1). Pour l'étain, l'état nucléaire excité a un spin $I = \frac{3}{2}$ auquel correspondent les états définis par $m_I = \pm \frac{1}{2}$ et $\pm \frac{3}{2}$ qui ne sont pas distincts, une dégénéresence persistant. Lors du passage de ces états à l'état unique pour $I = \frac{1}{2}$, $m_I = \pm \frac{1}{2}$, on peut montrer que le rapport des intensités des deux transitions, pour un axe de champ électrique donné est :

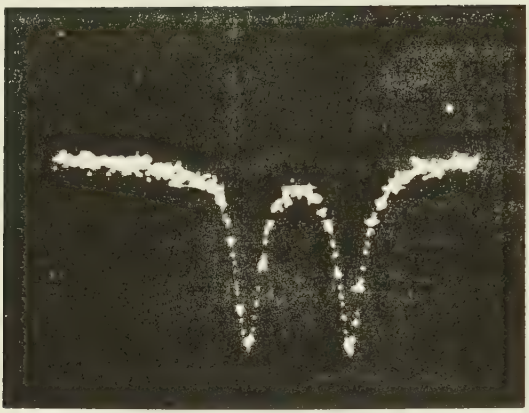
$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{I + \frac{1}{2} \longrightarrow + \frac{1}{2}}{I + \frac{1}{2} \longrightarrow + \frac{1}{2}} = \frac{\frac{1}{3} + \cos^2\theta}{\frac{5}{3} - \cos^2\theta}$$

où θ est l'angle entre l'axe du gradient du champ électrique et la direction de la radiation incidente γ.

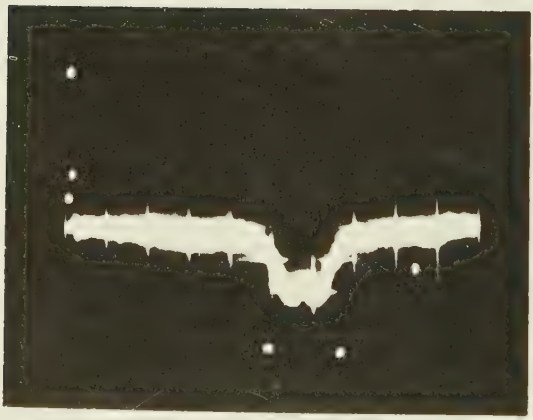
En effet, lorsqu'on fait des mesures avec des monocristaux pour lesquelles il est possible de définir l'axe du gradient du champ électrique, on observe un changement des intensités

coups


650.
645.
640.000
spectre 400 canaux
source $BaSnO_3$
T ≃ 78 K
absorbeur
$[Et_2Sn(OCH_2CH_2O)]_2$
Δ = 3,20 mm.s⁻¹
δ = 1,30 mm.s⁻¹
635.
630.000
Δ
δ
-0,5 cm.s⁻¹
0
+ 0,5 cm.s⁻¹



Et_2SnF_2



$Et_2Sn(NMe_2)_2$

avec θ. Cette dépendance angulaire a son origine dans une différence dans la polarisation des transitions. Dans ces matériaux polycristallins possédant une distribution isotropique des gradients de champ, les deux pics ont la même intensité. Ceci peut être interprété en intégrant dans toutes les directions

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\int_o^\pi (1 + \cos^2\theta) \sin\theta \, d\theta}{\int_o^\pi (\frac{5}{3} - \cos^2\theta) \sin\theta \, d\theta} = 1$$

Si le facteur f d'absorption de Lamb Mössbauer est anisotrope, on a :

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\int_o^\pi (1 + \cos^2\theta) \, f(\theta) \sin\theta \, d\theta}{\int_o^\pi (\frac{5}{3} - \cos^2\theta) \, f(\theta) \sin\theta \, d\theta}$$

Ce rapport est en général ≠ 1, ce qui signifie que l'on observe des pics d'intensité différente et cela même avec un échantillon broyé finement et à fortiori avec les liquides qui sont cristallisés brusquement.

RESULTATS.

Dans le tableau p.100,101, sont rangés les résultats obtenus au cours de notre étude. Certains composés sont décrits dans la littérature. Une étude bibliographique récente de P.J.SMITH (2) rassemble plus particulièrement les résultats propres aux dérivés organostanniques.

Des différences notables peuvent intervenir suivant la provenance des résultats. Cela tient à la nature de l'appareillage utilisé et en particulier au calibrage de l'échelle des vitesses.

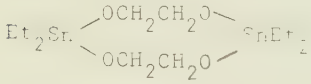
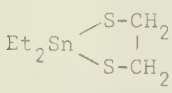
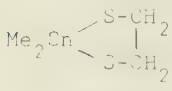
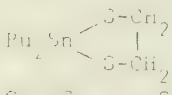
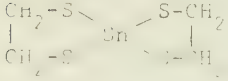
En effet, lorsqu'une différence de ε est relevée sur la valeur de δ, une valeur 2ε se produit sur Δ. Ainsi, pour $Et_2Sn(OMe)_2$, nous avons 1,20 et 2,60 $mm.s^{-1}$, alors que l'on trouve 1,08 et 2,38 $mm.s^{-1}$, soit une différence de 0,12 et 0,20 environ. Pour Et_2SnCl_2, δ = 1,80 et Δ = 3,90 $mm.s^{-1}$ qui, comparés à δ = 1,60 et Δ = 3,40, indiquent des différences de 0,20 et 0,45 $mm.s^{-1}$.

En ce qui concerne nos résultats, nous ne prétendons pas donner les valeurs absolues des paramètres étudiés. Nous nous bornerons à constater que nos résultats étant reproductibles, nous rapportons des données qui peuvent être rigoureusement comparées entre elles.

PARAMETRES MOSSBAUER

Source $Ba^{119}SnO_3$ *T ≈ 75°K*

	δ mm.s^{-1}	Δ mm.s^{-1}
Me_4Sn	1,40	0
Et_4Sn	1,40	0
Et_3SnMe	1,45	0
Et_2SnMe_2	1,40	0
$EtSnMe_3$	1,35	0
Et_2SntBu_2	1,55	0
Et_3SnBz	1,40	0
Et_2SnBz_2	1,55	0
$EtSnBz_3$	1,50	0
Et_3SnVy	1,40	0
Et_2SnVy_2	1,37	0
$EtSnVy_3$	1,35	0
Et_3SnPh	1,45	0
Et_2SnPh_2	1,45	0
$EtSnPh_3$	1,45	0
$Et_2Sn(o.tolyl)_2$	1,45	0
$Et_2Sn(m.tolyl)_2$	1,45	0
$Et_2Sn(p.tolyl)_2$	1,40	0
$Et_3SnC\equiv CH$	1,375	1,25
Et_2SnF_2	1,55	4,70

	δ mm.s^{-1}	Δ mm.s^{-1}
Et_3SnCl	1,725	3,95
Et_2SnCl_2	1,80	3,90
$EtSnCl_3$	1,50	2,10
Et_3SnBr	1,725	3,50
Et_2SnBr_2	1,82	3,65
$EtSnBr_3$	1,50	1,80
Et_2SnI_2	1,92	3,25
$Et_2SntBuCl$	1,75	3,50
$Et_2Sn(NMe_2)_2$	1,40	1,20
$Et_2Sn(NEt_2)_2$	1,30	1,10
$Et_2Sn(OMe)_2$	1,20	2,60
	1,30	3,20
$Et_2Sn(OtBu)_2$	1,30	2,50
$Et_2Sn(SCH_3)_2$	1,70	2,30
	1,55	2,50
	1,50	2,60
	1,7	2,30
	1,50	1,00
Et_2SnOx_2	1,4	2,20

DESCRIPTION DES PARAMETRES.

Le déplacement isomérique.

En spectrométrie Mössbauer, le déplacement isomérique ou déplacement chimique est directement proportionnel à la différence de densité de charge électronique s des noyaux d'étain de l'absorbeur et de la source (3)

$$\delta = C. \frac{\Delta R}{R} \left(|\psi_s(o)|^2_A - |\psi_s(o)|^2_S \right)$$

$|\psi_s(o)|^2$ étant la densité électronique, S et A désignant l'absorbeur A et la source S, et $\Delta R = Rex - Rf$ la différence du rayon nucléaire de l'étain 119 dans l'état excité Rex et l'état fondamental Rf, C un facteur nucléaire. Le signe de ΔR est fondamental quant à l'interprétation des résultats. Il a été affirmé d'abord négatif (4), puis les travaux de J.P.BOCQUET (5) ont démontré définitivement qu'il est positif. Ce fait implique que le déplacement chimique traduisant la densité électronique s, soit proportionnel au nombre effectif d'électrons s sur les noyaux d'étain étudiés (absorbeur A).

Cette relation était intuitivement plus satisfaisante car il est indéniable que le déplacement isomérique croit lorsque l'électronégativité des coordinats diminue. Ainsi, pour une augmentation de la densité électronique s au noyau d'étain comme dans l'étain blanc Snβ, nous trouvons un déplacement de 2,65 $mm.s^{-1}$ par rapport à SnO_2.

La structure électronique de l'atome d'étain $^{119}_{50}Sn$ est en $(Kr)4d^{10}5s^25p^2$. La couche de valence de l'atome d'étain est donc en $5s^2$, $5p^2$, alors que la structure électronique de l'atome entièrement ionisé est pour Sn^{4+} $(Kr)4d^{10}$. Les composés organostanniques que nous avons étudiés présentent donc un nombre d'électrons 5s intermédiaire, qui dépend en premier lieu de

l'hybridation et du caractère ionique partiel des liaisons mises en jeu.

J.J.ZUCKERMAN (3) s'est tout particulièrement intéressé au problème des relations qui lient ce paramètre au pourcentage de caractère ionique des liaisons formées par l'atome d'étain substitué. Il est indéniable que certaines corrélations entre l'électronégativité des éléments liés à l'étain et les valeurs des déplacements isomériques, existent comme le montrent les travaux de GOLDANSKII(6), de HERBER (7), de GASSENHEIMER et HERBER (8), O'ROURKE et CURRAN (9), HWA SHENG CHENG et HERBER (10), (11). Le déplacement chimique est relié soit à l'électronégativité d'un ou deux substituants, soit à la somme des électronégativités des substituants.

En effet, il y a deux façons de tester la corrélation. La première consiste à examiner par exemple le déplacement chimique des composés R_3SnX en fonction de l'électronégativité de X ; la seconde consiste à étudier ce paramètre en fonction de n dans la série R_nSnX_{4-n}, n variant de 0 à 4.

C'est cette dernière étude qui est la plus surprenante par ses résultats. Plusieurs facteurs peuvent être mis en cause. En effet, il intervient dans l'expression de δ un facteur nucléaire ΔR qui peut ne pas être négligeable. Une différence de structure et par conséquent d'hybridation peut aussi exister pour une série R_nSnX_{4-n} dans le cas de substituants pouvant donner lieu à des liaisons multiples partielles de type $p\pi$-$d\pi$, ce qui peut même être le cas des composés SnX_4 (12) tétrahalogénés.

La conclusion de l'analyse critique des résultats par ZUCKERMAN (3) est pessimiste quant à l'existence de cette corrélation. Comme pour la résonance nucléaire quadripolaire (13), (14), trois facteurs interviennent qui sont le caractère ionique

des liaisons, l'hybridation des orbitales en relation avec les propriétés géométriques des molécules, et la multiplicité des liaisons conséquence d'orbitales vacantes présentées par l'atome d'étain.

Ces trois effets ne sont pas séparés lors d'études physiques telle que l'étude des moments dipolaires, la résonance quadripolaire nucléaire et l'effet Mössbauer.

Terme d'interaction quadripolaire.

Lorsque la densité de charge autour du noyau n'a pas une symétrie sphérique, le noyau d'étain présentant un moment quadripolaire Q dans l'état de spin $I = \frac{3}{2}$, possède deux niveaux doublement dégénérés correspondant aux nombres quantiques $m_I = \pm \frac{3}{2}$ et $m_I = \pm \frac{1}{2}$. Le passage de l'état fondamental $I = \frac{1}{2}$ correspondant à $m_I = \pm \frac{1}{2}$, à ces niveaux excités, se traduit donc par deux raies d'absorption séparées par une énergie Δ, terme d'interaction quadripolaire dont l'expression est donnée par la formule :

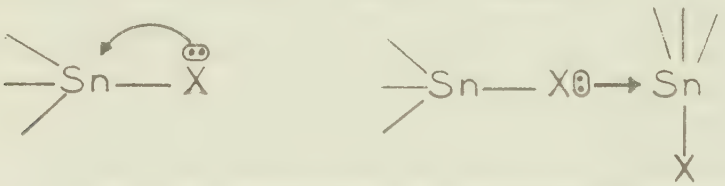
$$\Delta = \frac{1}{2} \; e \; Q \; V_{zz} (1 + \frac{1}{3} \eta^2)^{\frac{1}{2}}$$

où η est le paramètre d'asymétrie $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$, V_{xx}, V_{yy} et V_{zz} étant les composantes du vecteur gradient de champ électrique, $V_{zz} = eq$ étant le gradient de champ électrique dans la direction Z, $V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$. Pour les composés ayant la symétrie axiale $\eta = 0$ et $\Delta = 1 \; eQV_{zz} = \frac{1}{2} e^2 Qq$. Lorsque $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$; $\Delta = 0$.

Comme le remarquent GIBB et GREENWOOD (15), une variation de densité 5p n'est probablement pas le seul paramètre

intervenant dans l'apparition du dédoublement quadripolaire, mais les électrons des couches profondes ainsi que les électrons s de la couche de valence n'ont en effet aucune influence à cause de leur symétrie sphérique.

R.V.PARISH et P.H.PLATT (16), (17) pensent que ce sont bien les électrons σ qui sont responsables de Δ, et que le rôle de la polarité des liaisons de type σ Sn-X est mis en évidence par le fait que le dédoublement quadripolaire diminue quand l'électronégativité du substituant diminue. Cette relation est indéniable ; pourtant en suivant le raisonnement de GIBB et GREENWOOD (15) qui constatent que lorsque les atomes substituant l'étain n'ont pas de doublet libre p, même si la différence d'électronégativité est importante comme avec l'hydrogène, puisque $\Delta\chi = 0{,}40$ aucun dédoublement quadripolaire n'apparait, il nous faut admettre une influence certaine du caractère de liaison multiple pouvant subvenir dans le cas d'un autocomplexe (18) pour les molécules monomères ou de l'élévation du nombre de coordination autour de l'atome d'étain résultant d'une liaison de même type, mais intermoléculaire suivant les schémas :



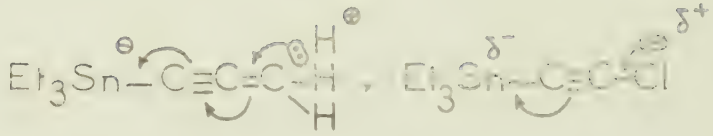
Il nous faut reconnaître une contreverse permanente entre les tenant d'une interaction des électrons p et ceux qui nient ou négligent cet effet.

Nous pensons, quant à nous, que la liaison de type pπ-dπ est nécessaire dans le cas des composés non associés pour produire le dédoublement quadripolaire. Il faut évidemment que cette

liaison supplémentaire apporte suffisamment de densité électronique au niveau du noyau d'étain.

Ainsi, on ne peut observer de dédoublement pour les composés suivants : Me_3SnPh, $Me_3Sn\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2$, $Me_3Sn\text{-}C_6H_4\text{-}NMe_2$, $Me_3Sn\text{-}C_6H_4\text{-}OMe$, $Me_3Sn\text{-}C_6H_4\text{-}F$, (19), (20), alors qu'il est manifeste, d'après les mesures de moments dipolaires (19) et de résonance magnétique nucléaire ^{19}F (21) qu'une liaison de type $p\pi\text{-}d\pi$ existe entre le noyau d'étain et le cycle aromatique, et ces exemples où le caractère -M de l'atome d'étain est exalté par des substituants électrondonneurs placés en para du cycle aromatique, sont des arguments apparemment défavorables. Nous disons apparemment car nous sommes dans un cas où l'effet -M doit être faible, puisque pour les composés $Me_3SnC_6F_5$ et $Me_3SnC_6Cl_5$, on a un dédoublement que PARISH et PLATT (17) attribuent au caractère électronattracteur fort du fluor par rapport au chlore, ce qui explique que Δ soit plus grand pour le composé premier nommé. STOCKLER et SANO (22) ont attribué au contraire le dédoublement à un effet de donation π du cycle. Nous pensons comme eux et ajoutons que si le dédoublement est plus grand pour le composé pentafluoré, c'est que le fluor est plus donneur par résonance que le chlore, vis à vis d'un cycle benzénique pour une raison de taille relative, le fluor plus petit permettant au meilleur recouvrement des orbitales p avec celle de l'atome de carbone sp^2.

Une autre étude a montré que les composés $Et_3SnC{\equiv}CX$ ont un Δ qui augmente dans l'ordre Et < Me < Ph < Cl, ce qui a été interprété par le pouvoir attracteur d'électrons croissants (16), (23), mais à cet effet +I nous pouvons substituer un effet -M croissant dans le même ordre et que nous illustrerons par deux schémas :



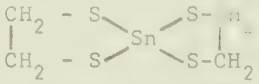
Cette délocalisation a été chiffrée par W.ZEIL et B.HAAS (24) pour un composé analogue $(CH_3)_3Sn-C\equiv C-Cl$, par résonance quadripolaire du chlore 35, lors de l'étude de la série homologue $(CH_3)_3M-C\equiv C-Cl$ avec M = C, Si, Ge, Sn.

B.W.FITZSIMMONS et Collaborateurs (25), reconnaissent que le don d'électrons π dans l'orbitale 5d de l'étain par des coordinats ayant des électrons p, est plus grande dans une configuration cis des coordinats donneurs, que trans.

Ceci nous amène à évoquer le troisième facteur intervenant dans le dédoublement quadripolaire, la structure géométrique des molécules .

Le dédoublement quadripolaire traduit les problèmes de coordination (7), (26) et de structure (27).

De la géométrie de la molécule dépend la répartition des charges, et un édifice atomique symétrique entrainant une répartition homogène, donne un dédoublement nul, même en présence d'atomes ayant des électrons p, comme par exemple dans le cas de $SnCl_4$ pour lequel $\Delta = 0$. Par contre, la molécule de tétrathia-1,4,6,9 stanna-5 spiro (4,4) nonane



qui présente une structure dissymétrique, les cycles étant gauches, a un dédoublement quadripolaire $\Delta = 1{,}0\ mm.s^{-1}$.

EVOLUTION DE δ DEPLACEMENT ISOMERIQUE POUR LES ETHYLSTANNANES SUBSTITUES.

Sur le graphe page 110, nous avons porté le déplacement isomérique en $mm.s^{-1}$, en fonction du nombre n de substituants X pour les composés de formule générale X_nSnEt_{4-n}.

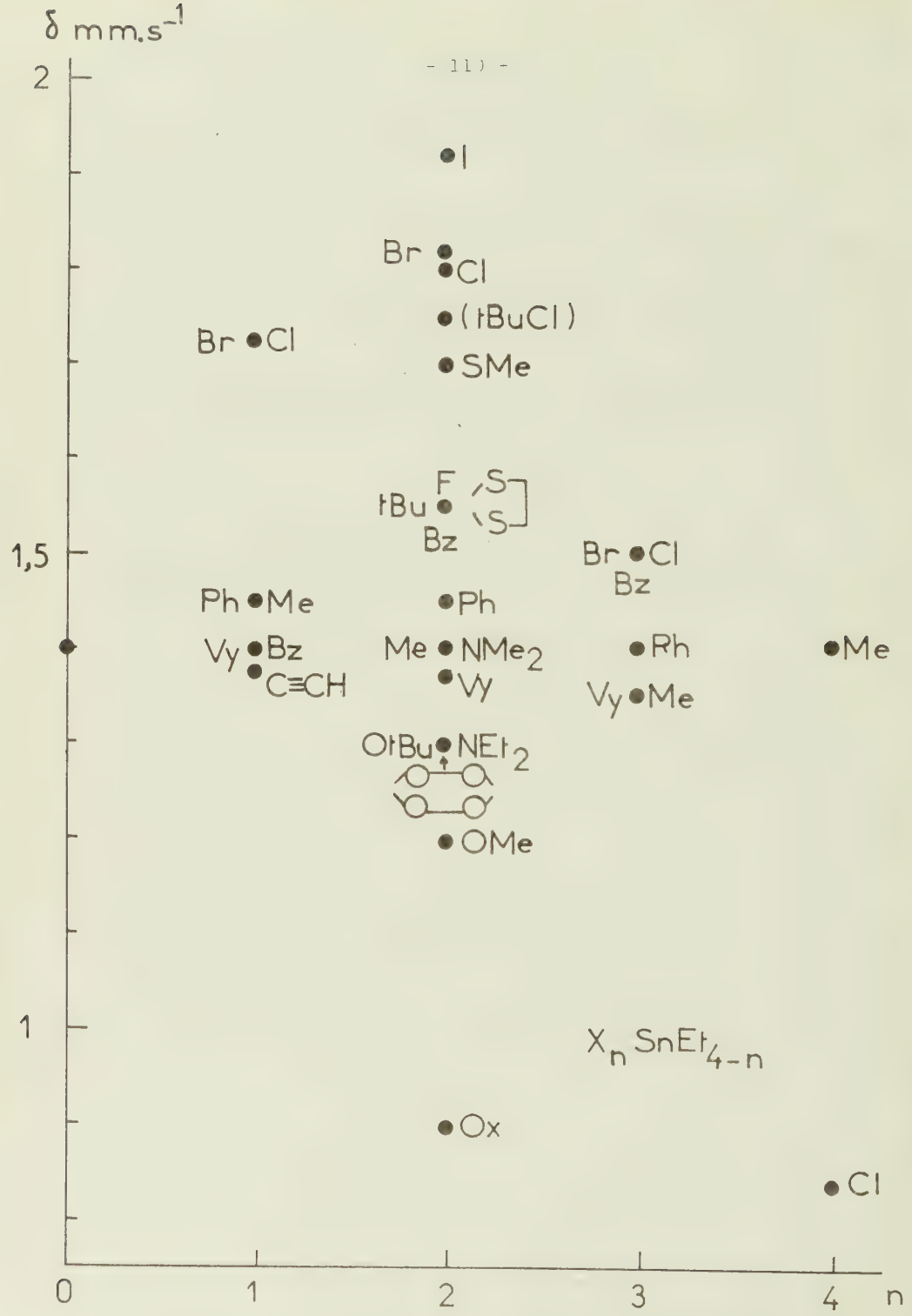
Nous pouvons ainsi examiner la variation de δ en fonction de n pour X constant et en fonction de X pour n constant, la première étude rattachant δ à la somme de l'électronégativité des coordinats , la seconde l'évolution de δ en fonction de l'électronégativité d'un coordinat déterminé.

Cas des halogénoéthylstannanes.

Comme pour la série Cl_nSnBu_{4-n} étudiée par ZUCKERMAN (3), nous constatons que l'évolution du déplacement isomérique n'est pas linéaire avec la somme des électronégativités des substituants, alors que la substitution de chaque groupement éthyle par un atome de chlore se traduit par une augmentation d'électronégativité constante de 0,65 unité selon l'échelle de Pauling pour fixer les idées.

Remarquons que pour les monochloro, dichloro, trichloropolyéthylstannanes,les déplacements isomériques sont supérieurs à la fois aux déplacements isomériques des tétraéthyl et tétrachlorostannanes.

Un accroissement de déplacement isomérique traduisant une augmentation de densité électronique s de l'atome d'étain, il apparait que l'hypothèse que nous avions formulée en résonance magnétique nucléaire de l'étain 119, à savoir celle d'un retour de densité par une liaison supplémentaire provenant du recouvrement d'une orbitale possédant un doublet d'électrons et


δ mm.s⁻¹
2
1,5
1
0
1
2
3
4
n
I
Br
Cl
(tBuCl)
SMe
Br Cl
F
S
tBu
S
Bz
Br Cl
Bz
Ph Me
Ph
Vy Bz
C≡CH
Me NMe2
Vy
Rh
Me
Vy Me
OtBu NEt2
OMe
Xn SnEt4-n
Ox
Cl

appartenant à l'atome de chlore, et d'une orbitale vacante de la couche de valence de l'atome d'étain, est confirmée.

La démonstration de cet effet est plus probante en spectrométrie Mössbauer, car aucun phénomène magnétique induit n'interfère. Nous sommes en présence d'une simple absorption résonante et nous comparons des grandeurs qui ne sont affectées par aucun phénomène physique extérieur.

En conclusion, comme pour la résonance magnétique nucléaire ^{119}Sn, nous pensons que l'atome d'étain subit un effet +I de l'halogène associé à un effet -M.

L'évolution du déplacement isomérique indique que l'effet -M, agissant en sens inverse de l'effet +I, amène par un processus, qui reste à démontrer par un calcul de charges électroniques dans les différentes orbitales de l'atome d'étain hybridé, à une augmentation de densité électronique pour n = 1, 2, 3. Cependant, pour n = 3,4 on constate que l'effet +I devient prépondérant, puisque pour le tétrachlorostannane, le déplacement isomérique est plus faible que pour le tétraéthylstannane.

La géométrie et à travers elle l'hybridation joue certainement un rôle qui est plus évident dans le terme d'interaction quadripolaire que nous examinerons plus loin.

Pour la série Br_nSnEt_{4-n}, nous observons les mêmes variations qui confirment le résultat obtenu pour les dérivés chlorés.

Comme pour l'étude en résonance magnétique nucléaire de l'étain 119, nous constatons à l'intérieur de la série X_2SnEt_2, X étant un halogène, que la densité électronique s varie dans l'ordre I > Br > Cl > F. Cette variation peut traduire un effet

+I, d'importance croissante de l'iode au fluor, mais aussi un effet -M croissant dans l'ordre inverse, l'atome d'iode qui se rapproche plus par sa taille de l'atome d'étain permettant une meilleure interaction de type $p\pi$-$d\pi$, et plus précisément la somme de ces deux effets.

Bien que nous puissions tracer une courbe (page 113) faisant apparaître une corrélation linéaire entre le déplacement isomérique et l'électronégativité du substituant X selon ALLRED et ROCHOW (28), nous pensons qu'il s'agit d'une coïncidence analogue à celle que nous avons citées lors de l'examen de la nature du déplacement isomérique.

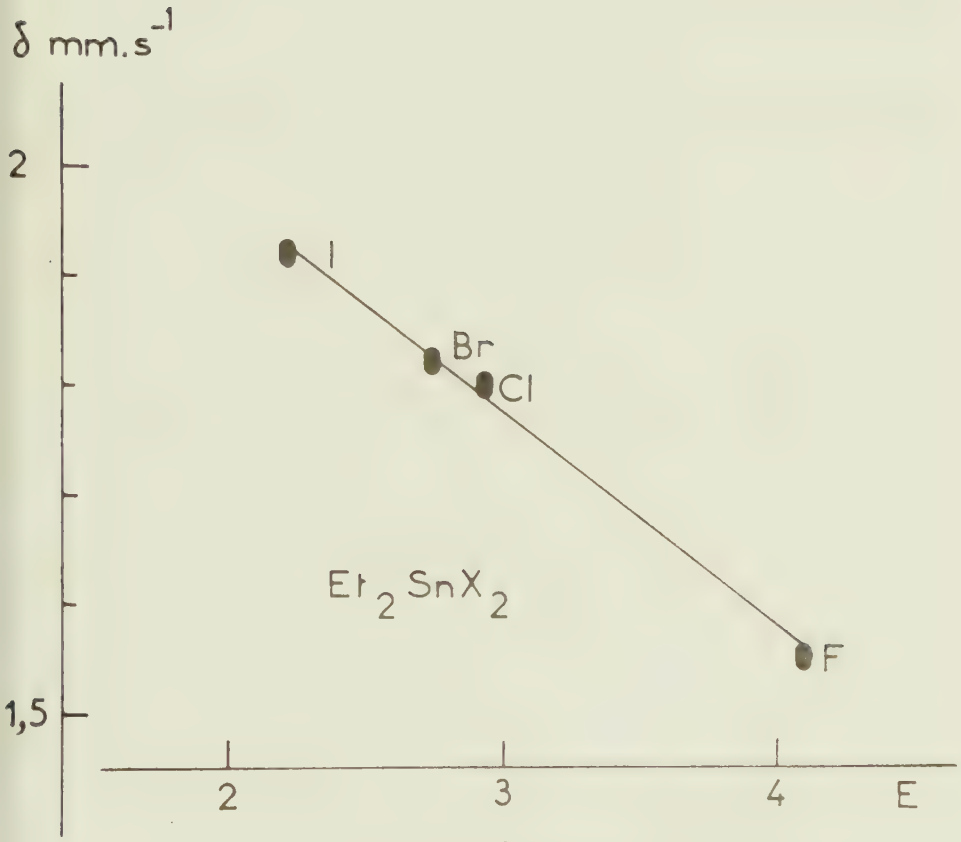
Il est évident que pour n = 1 et n = 3, une corrélation analogue ne se produit pas puisque le chlorotriéthylstannane et le bromotriéthylstannane ont le même déplacement isomérique, et il en est de même pour le tribromoéthylstannane comparé au trichloroéthylstannane.

Cas des composés R_nSnEt_{4-n}.

Les variations du déplacement isomérique pour ces composés se situent dans un domaine relativement étroit de l'ordre de 0,2mm.s^{-1}. Elles nous apportent cependant des indications extrêmement satisfaisantes corroborant les résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire de ^{119}Sn.

Pour R = Me, les cinq composés représentés par la formule Me_nSnEt_{4-n}, n variant de 0 à 4, ont un déplacement isomérique compris entre 1,45 et 1,35 mm.s^{-1}.

Sachant que le groupement éthyle est le plus donneur par effet inductif (29), nous invoquerons à nouveau pour expliquer un déplacement identique pour les tétraéthyl et tétraméthylstannanes, un effet d'hyperconjugaison du groupement méthyle procurant au noyau d'étain par effet -M la densité électronique nécessaire.



E électronégativité selon
Allred et Rochow

Il serait fastidieux de commenter l'évolution des composés présentant les groupements substituants phényles, benzyles, vinyles et éthynyles. Bornons nous à constater que la constance du déplacement isomérique autour de 1,40 $mm.s^{-1}$ ne peut traduire qu'une délocalisation des électrons π disponibles sur ces groupements insaturés, jusqu'à l'étain.

Une remarque intéressante s'impose dans la série n = 1 et concerne le classement que nous avions proposé pour le phénomène de résonance relatif aux groupements phényle, vinyle et éthynyle.

Les résultats relatifs au blindage croissant des noyaux d'étain exprimés par l'augmentation du déplacement chimique en résonance magnétique nucléaire de l'étain 119, nous avaient conduit à écrire dans l'ordre

$$\delta Et_3SnC{\equiv}CH \; > \; \delta Et_3SnCH{=}CH_2 \; > \; \delta Et_3SnPh$$

ce qui pouvait signifier que l'effet de résonance était le plus grand pour le groupement éthynyle, puisque l'effet +I est lui-même plus important pour $-C{\equiv}CH$. Nous avions par la suite précisé qu'il pouvait y avoir un effet d'anisotropie dû à la circulation d'électrons π pour les groupements phényle et éthynyle, cet effet créant un blindage apparent plus élevé pour le groupement éthynyle et moins élevé pour le groupement phényle.

Nous avions donc estimé qu'une correction s'imposait et que nous pouvions classer l'effet de résonance -M dans l'ordre

$$(-M)\ Et_3SnPh \; > \; (-M)\ Et_3SnCH{=}CH_2 \; > \; (-M)\ Et_3SnC{\equiv}CH$$

Comme nous avons admis que le phénomène de résonance intervient en spectrométrie Mössbauer, il est satisfaisant de constater que par cette méthode exempte de perturbations extérieures, les déplacements isomériques se classent exactement dans l'ordre :

$$\delta Et_3SnPh > \delta Et_3SnCH=CH_2 > \delta Et_3SnC \equiv CH$$

Les déplacements des dérivés diéthylditertiobutylstannane et diéthylchlorotertiobutylstannane apportent un résultat attendu et rassurant . D'une part, le caractère donneur plus grand par rapport au groupement éthyle du groupement tertiobutyle incapable d'hyperconjugaison se traduit par le classement

$$\delta SnEt_2tBu_2 > \delta Et_4Sn$$

D'autre part, l'effet -M du chlore se superposant à l'effet donneur du tertiobutyle, les déplacements isomériques apparaissent logiquement dans l'ordre

$$\delta SnEt_2tBuCl > \delta SnEt_2tBu_2.$$

Cas des composés présentant en α de l'atome d'étain les hétéroatomes : azote, oxygène et soufre.

La spectrométrie Mössbauer, contraitement à la résonance magnétique nucléaire ^{119}Sn, distingue l'apport d'électrons sur l'étain suivant qu'il est de nature intramoléculaire ou intermoléculaire.

Nous avons déduit ce résultat de l'étude comparative des déplacements isomériques des molécules présentant des atomes de soufre. Nous montrons ailleurs (chapitre V) que ces molécules ne sont associées ni en solution, ni à l'état solide en admettant que l'absence d'effet de solvant est un critère suffisant, mais l'étude du terme d'interaction quadripolaire est bien plus probante. En résonance magnétique nucléaire ^{119}Sn, le déplacement chimique rendait compte essentiellement d'un effet +I du soufre, l'effet -M semblant faible ou nul. En spectrométrie Mössbauer, le déplacement isomérique montre qu'un certain caractère de double liaison intramoléculaire existe, puisque les déplacements sont supérieurs à celui de tétraéthylstannane.

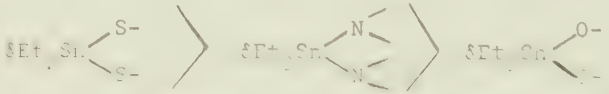
Pour les composés comportant des atomes d'oxygène en α de l'atome d'étain, nous nous trouvons en présence d'associations intermoléculaires que nous avons étudiées chapitre I. Le blindage relatif des noyaux d'étain en résonance nucléaire ^{119}Sn indique l'augmentation du nombre de coordination. Il est probable que le déplacement est affecté par cette association intermoléculaire, mais cet apport de densité électronique sur l'atome d'étain se faisant par un mécanisme intermoléculaire, ne suffit pas à contrebalancer l'effet +I des atomes d'oxygène. Les déplacements isomériques sont donc inférieurs pour les dialcoxydiéthylstannanes au déplacement du tétraéthylstannane.

En ce qui concerne enfin les composés substitués par des groupements dialcoylaminos, ils se rattachent aux composés oxygénés par les associations intermoléculaires qu'ils présentent et que nous avons évoqués chapitres (I) et (II).

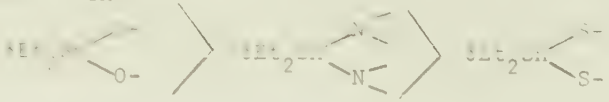
Il est remarquable de voir que pour le bisdiméthylaminodiéthylstannane, le déplacement isomérique est supérieur à celui du bisdiéthylaminodiéthylstannane conformément au fait que la réaction d'échange à température ambiante n'est mise en évidence que pour le composé premier nommé en résonance magnétique nucléaire ^{1}H, ce qui indique la disponibilité plus grande du doublet dans le premier composé.

Il est donc intéressant de noter la distinction apportée par les deux méthodes physiques.

Pour les déplacements isomériques en spectrométrie Mössbauer :



Pour les déplacements chimiques en résonance magnétique nucléaire ^{119}Sn :



La première méthode se révèle plus sensible au caractère de liaison double intramoléculaire, la seconde à l'apport d'électrons par liaison de coordination.

Le cas du compose Et_2SnOx_2 apporte une démonstration éclatante à cette affirmation, puisque $\delta mm.s^{-1} = 0,90$ et $\delta^{119}Sn = +264$ ppm.

EVOLUTION DE L'INTERACTION QUADRIPOLAIRE.

Nous avons déjà pris parti lors de la description de ce paramètre et admis que le dédoublement quadripolaire n'apparait que si le substituant présente un doublet libre pouvant donner lieu à une liaison supplémentaire intra ou intermoléculaire, ou des électrons π pouvant se délocaliser suffisamment dans une liaison de type $p\pi$-$d\pi$, avec l'étain.

Les composés présentant un substituant alcoyle ne donnent pas de dédoublement quadripolaire (tableau p.101, 102), ce qui signifie que la densité électronique est répartie symétriquement autour du noyau. La perturbation que pourraient apporter les groupements insaturés par liaison $p\pi$-$d\pi$ est insuffisante, sauf pour le composé acétylénique.

A propos du triéthyléthynylstannane, la détermination de l'effet responsable du dédoublement peut se faire dans deux directions. Soit on considère le caractère électronégatif du carbone sp acétylénique et on attribue le dédoublement à un effet électronattracteur du carbone le long de la liaison σ, soit on convient d'une délocalisation d'une fraction des quatre électrons π de la triple liaison carbone-carbone. Nous reconnaissons

que la lecture seule des résultats Mössbauer ne permet pas de trancher en faveur de l'un des processus. En fait, les deux modes d'interaction sont liés, et il s'agit uniquement de dire lequel est prépondérant,ou lequel est négligeable.

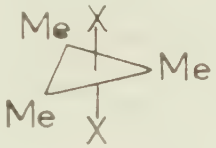
Nous pensons, en fonction des résultats de résonance magnétique nucléaire ^{119}Sn, qu'aucun des deux effets n'est négligeable.

Les trois composés di(ortho, méta, para, tolyl)diéthylstannane nous ont donné un résultat décevant. Comme nous devions nous y attendre l'introduction d'un groupement méthyle électron donneur par hyperconjugaison n'a pas apporté un enrichissement suffisant en électrons π de la liaison étain-carbone aromatique, puisque des groupements plus donneurs comme le fluor et le méthoxy par effet -M, ne provoquent pas de dédoublement quadripolaire.

Nous avons espéré qu'une certaine dissymétrie géométrique apparaissant dans le dérivé diorthotolyldiéthylstannane engendrerait un dédoublement . Nous devons bien conclure que la gêne stérique ne s'est pas révélée suffisante.

Les polyhalogénoéthylstannanes présentent tous un dédoublement quadripolaire, puisqu'ils comportent des atomes porteurs d'électrons p. C'est pour cette série de composés que l'influence de l'électronégativité des substituants s'observe aisément. Dans la série Et_2SnX_2 avec X= F, Cl, Br, I, nous constatons que le dédoublement quadripolaire diminue quand l'électronégativité du substituant diminue. Par contre, nous remarquons que, comme pour le déplacement isomérique, une variation non linéaire de cette interaction avec la somme des électronégativités des substituants se produit pour les deux séries Br_nSnEt_{4-n} et Cl_nSnEt_{4-n}.

Il serait intéressant de connaître la structure de ces composés à l'état solide. On sait par exemple que certains monohalogénotriméthylstannanes ont une structure trigonale bipyramidale du type :



à laquelle correspond suivant le modèle de la charge ponctuelle (16) un dédoublement important de l'ordre de 4 $mm.s^{-1}$.

Les différences de structure dans les séries X_nSnEt_{4-n} pourraient donc expliquer les variations anormales de Δ.

Quant au rôle joué par les liaisons à caractère double intramoléculaires, ce sont les composés comportant en α de l'atome d'étain un atome d'azote ou d'oxygène qui, paradoxalement, le mettent en évidence.

Pour ces composés, pour lesquels nous avons admis que le dédoublement quadripolaire est essentiellement dû à des liaisons intermoléculaires,l'atome d'étain recevant par liaison de coordination un doublet électronique libre porté par un atome d'azote ou d'oxygène d'une molécule voisine, nous remarquons que le dédoublement a une valeur plus faible.

Il est indéniable pourtant que l'électronégativité de l'azote voisine de 3, et celle de l'oxygène voisine de 3,5, sont égales ou supérieures à celle du chlore 2,8. Les dédoublements pour des composés correspondant à la formule générale Et_2SnX_2 ne traduisent pas cet effet +I, pourtant plus important. Ici encore la détermination précise de la structure cristalline par rayon X nous apporterait une aide efficace pour conclure.

Nous parlerons plus loin (chapitre V) de l'étude comparative des dédoublements quadripolaires et déplacements chimiques des dérivés sulfurés et oxygénés et nous verrons à ce propos l'influence de la structure s'ajoutant à l'influence des effets +I et -M.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) V.I.GOLDANSKII,R.H.HERBER, "Chemical applications of Mössbaue Spectroscopy", Academic Press, New York, London (1968).
(2) P.J.SMITH, Organometal.Chem.Reviews A 5 (1970), 373.
(3) J.J.ZUCKERMAN, J.Inorg.and Nucl.Chem., 29 (1967), 2191.
(4) V.I GOLDANSKII et E.F.MARKAROV, Phys.Letters, 14 (1965), 111.
(5) J.P.BOCQUET, Y.Y.CHU, O.C.KISTNER et M.L.PERLMAN, Phys.Rev. Letters, 17-(1966), 809.
(6) V.I.GOLDANSKII,E.F.MAKAROV, R.A.STUKAN, T.N.SUMAKAROVA, V.A.TRUKHTANOV et V.V.KHRAPOV, Dokl.Akad.Nauk.S.S.S.R. 156 (1964), 355.
(7) R.H.HERBER, H.A.STOCKLER et W.T.REICHLE, J.Chem.Phys., 42 (1965), 2447.
(8) B.GASSENHEIMER et R.H.HERBER, Inorg.Chem., 8 (1969), 1120.
(9) M.O'ROURKE et C.CURRAN, J.Amer.Chem.Soc., 92 (1970), 1504.
(10) H.SHENG CHENG et R.H.HERBER, Inorg.Chem. 9 (1970), 1686.
(11) H.SHENG CHENG et R.H.HERBER, Inorg.Chem., 10 (1971), 1315.
(12) A.L.SCHAWLOW, J.Chem.Phys., 22 (1954), 1211.
(13) P.J.GREEN, J.D.GRAYBEAL, J.Amer.Chem.Soc., 89 (1967), 4905.
(14) E.D.SWIGER,J.D. GRAYBEAL, J.Amer.Chem.Soc., 87 (1965), 1464.
(15) T.C.GIBB et N.N.GREENWOOD, J.Chem.Soc. (A) (1966), 43.
(16) R.V.PARISH et R.H.PLATT, J.Chem.Soc. (A) (1969), 2145.
(17) R.V.PARISH et R.H.PLATT, Chem.Comm.,(1968), 1118.
(18) R.C.POLLER, J.Organometal.Chem.,3 (1965), 321.
(19) H.H.HUANG,K.M.HUI, J.Organometal.Chem., 2 (1964), 288.
(20) T.CHIVERS, J.R.SAMS, J.Chem.Soc. (A) (1970), 928.
(21) J.M.ANGELELLI, Thèse de doctorat de spécialité, Université d'Aix-Marseille, Janvier 1968.
(22) H.A.STOCKLER et H.SANO, Trans.Faraday Soc. 64 (1968), 577.
(23) A.A.PETROV, B.I.ROGOZEV, C.M.KRISTIANSKII et V.S.ZAVGORODNII, Zhur Obshchei Khim. 38 (1968), 1196.
(24) W.ZEIL, B.HAAS, Z.Naturforschg, 22a (1967), 2011.

(25) B.W.FITZSIMMONS, A.A.OWUSU, NJ.SEELEY, A.W.SMITH, J.Chem.Soc. (A) (1970), 935.

(26) B.W.FITZSIMMONS, N.J.SEELEY, A.W.SMITH, J.Chem.Soc. (A) (1969) 143.

(27) N.N.GREENWOOD, J.N.R.RUDDICK, J.Chem.Soc., (A) (1967), 1679.

(28) A.L.ALLRED, E.G.ROCHOW, J.Inorg. and Nucl.Chem., 5 (1958), 269.

(29) A.W.TAFT, M.S.NEUMANN, "Steric effects in organic chemistry" Wiley, New York (1956).

CHAPITRE V

OXA ET THIA-CYCLOSTANNANES.

ETUDE COMPARATIVE DE LA STRUCTURE D'OXA ET THIA-CYCLOSTANNANES.

C'est l'aspect du spectre de résonance magnétique nucléaire ^{1}H du diéthyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane qui nous a amené à nous intéresser à ces composés.

Initialement, nous avions la conviction d'être en présence d'un dérivé monomère. Pourtant, l'étude d'homologues oxygénés réalisée par J.C.POMMIER et J.VALADE (1),qui ont démontré pour ces derniers une structure dimère se manisfestant par un cycle à dix chainons, nous a fait reconsidérer le problème (2).

Nous avons donc étudié systématiquement par les méthodes physiques dont nous disposons quatre dérivés cycliques du soufre, afin d'apprécier l'influence de la substitution ainsi qu'un homologue ouvert et le tétraéthyl-1,1,6,6 tétraoxa-2,5,7,10 distanna-1,6 décane et son homologue ouvert, afin de compléter par des données de spectrométrie de masse, de résonance magnétique nucléaire ^{119}Sn, et de spectrométrie Mössbauer, les résultats de POMMIER et VALADE.

DETERMINATION DE LA COMPLEXITE DES MOLECULES.

Osmométrie à tension de vapeur.

Par cryométrie, POMMIER et VALADE (1) ont montré que la molécule obtenue par transalcoxylation du dibutyldiméthoxystannane par du glycol se présente sous la forme d'un dimère, le tétrabutyl-1,1,6,6 tétraoxa-2,5,7,10 distanna -1,6 cyclodécane.

De manière à obtenir un premier point de comparaison, nous avons synthétisé la molécule homologue soufrée.

Nous avons déterminé la masse molaire de ce composé avec un osmomètre à tension de vapeur Mechrolab série 300, dont le principe repose sur la comparaison de deux thermistances

incluses dans un pont de Wheatstone qui, préalablement équilibré, subit un déséquilibre mesurable par des résistances additionnelles ΔR quand une goutte de solvant pur et de solution contenant l'échantillon à analyser sont simultanément déposées sur les thermistances. La mesure de ΔR et la connaissance de la courbe d'étalonnage, donnant le rapport ΔR sur la concentration molaire, établie pour le solvant utilisé avec un composé de masse molaire connu, permettent de déduire la masse molaire du composé étudié.

Nous avons obtenu, en préparant une solution 0,02941 M dans le benzène, une masse molaire M_1 = 338. Une solution plus concentrée 0,078505M nous a donné au cours d'un second essai M_2 = 345. La masse du dimère étant de 649,4, il s'avère que ce produit se présente sous la forme monomère de masse voisine de 325 dans le benzène, ce qui confirme notre impression première. Le composé sera donc nommé le dibutyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane.

Nous n'avons pas pu étudier par osmométrie à tension de vapeur les dérivés éthylés soufrés et éthylés oxygénés, la substitution du groupement butyle solubilisant, par le groupement éthyle, ne permettant pas de préparer des solutions suffisamment concentrées.

Spectrométrie de masse.

Dans le souci d'une comparaison objective, nous avons confirmé par spectrométrie de masse, donc à l'état gazeux, la structure du diéthyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane, que nous supposons de même complexité que le dibutyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane, et la structure du tétraéthyl-1,1,6,6 tétraoxa-2,5,7,10 distanna-1,6 cyclodécane. Le MS12 du Centre de spectroscopie de l'Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, nous a fourni les résultats suivants.

La masse molaire du monomère soufré se situant autour de 268,7, nous relevons effectivement les pics $\frac{m}{e}$ 266, 267, 268,

269, 270, 272, 274. On ne compte pas moins en effet de dix isotopes pour l'atome d'étain, dont sept sont d'importance appréciable. Ainsi, il existe des atomes d'étain de masse 112, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 122, 124, dont le pourcentage isotopique est respectivement : 0,95 ; 0,65 ; 0,34 ; 14,24 ; 7,57 ; 24,01 ; 8,58 ; 32,97 ; 4,71 ; 5,98.

Les pics les plus importants relevés sur le spectre correspondent aux masses 118 et 120, soit $\frac{m}{e}$ 268 et 270.

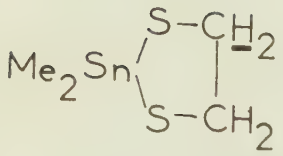
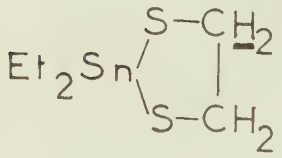
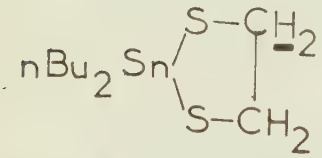
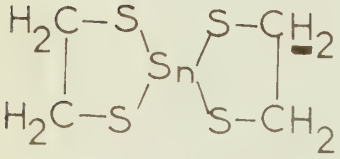
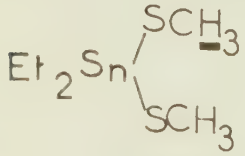
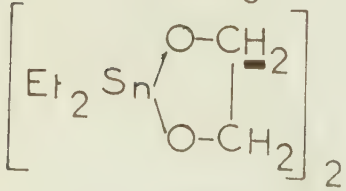
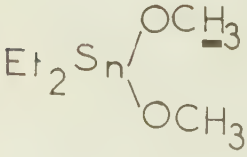
Pour le composé oxygéné, par contre nous relevons des pics bien au delà de la masse 236,7, masse moyenne de la molécule supposée monomère, puisque nous arrivons à un massif situé autour de $\frac{m}{e}$ 470.

A l'état vapeur, nous avons donc prouvé la différence fondamentale de structure entre les composés soufrés et oxygénés. Cette différence de complexité est plus simplement mise en évidence par la détermination du point de fusion des composés homologues comme nous l'avons indiqué dans le chapitre préparations (VI).

SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE ^1H.

Les déplacements chimiques des protons des méthylènes en α des atomes de soufre et d'oxygène et les constantes de couplage de ces protons avec les noyaux d'étain 117 et 119, ont été relevés à 60 MHz, l'enregistrement étant fait comme pour tous nos spectres sur un JEOL C60H. Les paramètres sont comptés en Hertzs et le tétraméthylsilane est utilisé comme référence interne. Les solutions sont préparées à raison de 20% en poids de produit ou à saturation, pour les composés moins solubles, dans le chloroforme deutéré. Les résultats sont rassemblés dans le tableau p.128.

PARAMETRES R.M.N. ^1H
à 60 MHz

	δ Hz des protons soulignés	$J^{119}Sn/^{117}Sn, \underline{H}$ Hz
	174,8	45 / 44,5
	174	39 / 37,5
	175,5	40 / 39
	193,5	× ×
	129	37,5
	219	30
	211,5	× ×

Ces résultats nous inspirent les remarques suivantes. Le soufre étant moins électronégatif que l'oxygène, les électronégativités respectives sont dans l'échelle de Pauling 2,5 et 3,5, les protons en α du soufre sortent à champ plus fort que ceux en α de l'oxygène.

La différence marquée entre le déplacement chimique du méthylène et du méthyle en α du soufre dans les composés diéthylés cyclique et ouvert qui est de 45 Hz, soit 174-129 Hz, traduit l'insertion des atomes de soufre dans un petit cycle.

En effet, on ne relève qu'une différence de 7,5 Hz entre le dérivé diéthylé ouvert oxygéné 219 Hz et le dérivé cyclique correspondant 211,5 Hz.

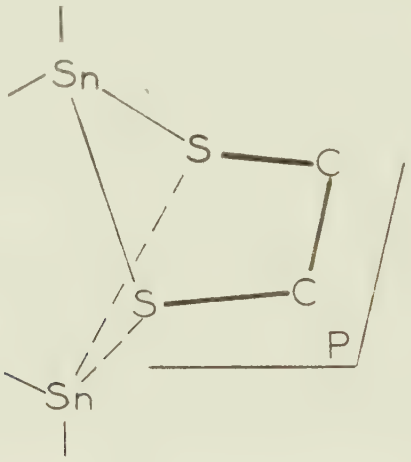
Comme nous le montrerons plus loin, on note de fortes liaisons de coordination pour les dérivés oxygénés, que la taille relativement grande du cycle n'empêche pas.

A supposer que des liaisons de ce type mais plus faibles existent dans le dérivé soufré ouvert, le petit cycle contraint nous assure, quant à lui, de par sa taille, que ces liaisons sont impossibles.

Si on observe le spectre des dérivés soufrés cycliques, on distingue dans tous les cas un signal extrêmement fin pour la résonance des protons portés par les carbones du cycle.

Si pour la molécule de tétraéthyl-1,1,6,6 tétraoxa-2,5, 7,10 distanna-1,6 cyclodécane nous sommes en droit d'attendre un singulet pour les méthylènes inclus dans le cycle, avec superposition de deux spectres de type A_4, comme l'avaient montré POMMIER et VALADE, le résultat pour les dérivés soufrés cycliques, compte tenu du fait que nous sommes en présence d'un cycle à cinq qui doit être contraint, est plus surprenant.

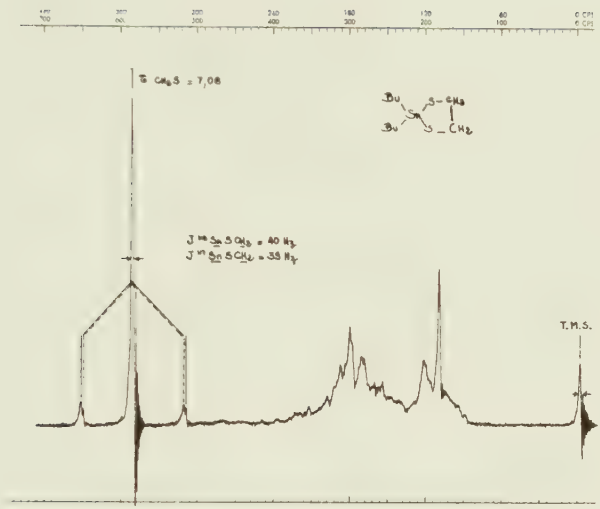
Ce résultat s'explique cependant si nous admettons la planéité du cycle ou si nous supposons qu'il passe très rapidement par une position d'équilibre moyenne présentant une symétrie C_s, le groupement SnR_2 passant au-dessus, puis au-dessous du plan SCH_2CH_2S, comme l'indique la figure.

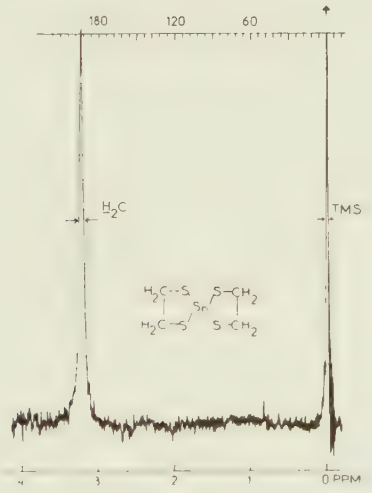


Pour le tétrathia-2,5,6,9 stanna-1 spiro (4-4) nonane, la seconde hypothèse nous parait plus plausible d'après la largeur, exceptionnelle dans la série, du signal des méthylènes et l'impossibilité d'observer les satellites étain proton.

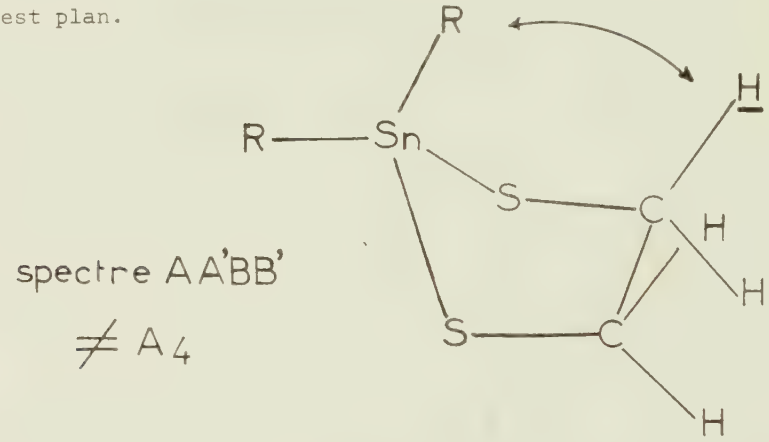
Par contre, des essais à basse température et jusqu'à -80°C dans le dichlorométhane effectués sur les composé diéthyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane, ne mettent en évidence aucun élargissement du signal des protons étudiés.

Les constantes de couplage J $\underline{Sn}$-S-$C\underline{H}_2$ elles-mêmes ne varient pas. Une structure bloquée du type schématisé figure p.132 impliquerait un spectre bien plus compliqué qu'un A_4 et un couplage


T.M.S.


180
120
60
H2C
TMS
0 PPM

variable avec la température, ce qui nous amène à penser que le cycle est plan.



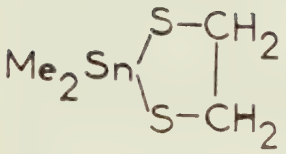
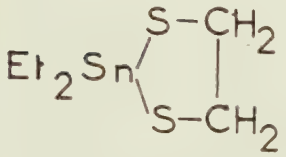
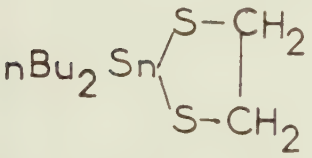
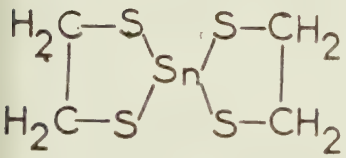
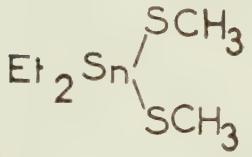
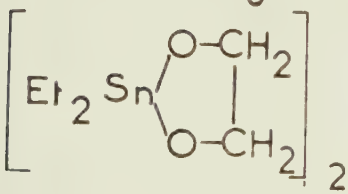
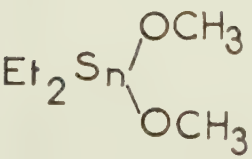
Le spectre du dibutyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane présente un signal dont la largeur à mi-hauteur est identique à celle du tétraméthylsilane (page 131).

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE L'ETAIN 119.

Nous reprenons pour plus de commodité les résultats de résonance magnétique nucléaire de l'étain 119, déjà donnés dans le tableau p.51. Le tétrathia-1,1,6,9 stanna-5 spiro (4,4) nonane n'a pas été étudié, l'absence de groupements solubilisants alcoyles ne nous permettant pas de préparer, même dans le chloroforme, une solution suffisamment concentrée pour déceler les satellites éventuels.

Pour les autres composés, des considérations classiques permettent d'expliquer l'énorme différence de comportement des dérivés soufrés et oxygénés, les déplacements chimiques étant opposés par rapport au tétraméthylstannane.

PARAMETRES R.M.N. ^{119}Sn

	δ p.p.m. (référence Me_4Sn)
	−194 $CDCl_3$
	−199 $CDCl_3$
	−193 $CDCl_3$
	×
	−140 $CDCl_3$
	+177 $CDCl_3$
	+181 pur +165 10% C_6H_6

Le déplacement chimique vers les champs faibles observé pour les dérivés soufrés parait normal. En effet, en invoquant l'électronégativité des atomes de soufre et d'oxygène, nous attendons normalement pour les deux types de composés un déplacement vers les champs faibles par rapport au tétraméthylstannane, les atomes d'oxygène et de soufre attirant vers eux les électrons.

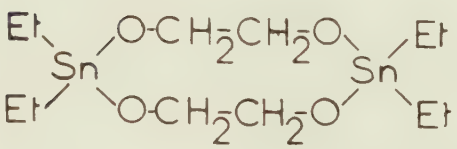
Les deux composés oxygénés devraient présenter un déplacement chimique "encore plus négatif", l'électronégativité de l'oxygène étant plus grande. Si le résultat est tout à fait à l'opposé, c'est qu'un phénomène d'association intermoléculaire intervient, comme nous l'avons montré au chapitre I.

Alors que les déplacements chimiques des produits oxygénés ouvert et fermé sont peu différents, ce paramètre varie de 59 ppm pour les produits correspondants soufrés. En dehors du fait que toute association serait plus difficile entre les molécules cycliques, c'est probablement la perturbation apportée par la taille du cycle qui impose un angle $\widehat{S\text{-}Sn\text{-}S}$ très fermé qui entraîne cette différence.

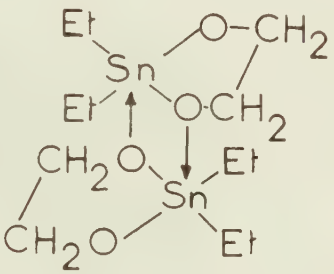
Les considérations angulaires sont plus déterminantes, que l'encombrement du groupement R_2Sn, car il est évident que la substitution d'un groupement méthyle par un groupement éthyle, puis butyle normal, ne perturbe pas sensiblement la valeur du déplacement chimique qui reste entre 193 et 199 ppm.

Réciproquement, on peut penser que si le cycle oxygéné n'avait comporté que cinq chainons, la tension aurait été encore plus grande que pour l'homologue soufré et les associations intermoléculaires, alors plus difficiles, auraient entrainé une différence importante de déplacement chimique entre les dérivés ouvert et fermé. Ainsi, la résonance magnétique nucléaire de l'étain 119 confirme le résultat obtenu par spectrométrie de masse et par cryométrie.

Une association intermoléculaire n'aurait pas résisté en solution et à fortiori en phase gazeuse, le dimère représentant le tétraéthyl-1,1,6,6 tétraoxa-2,5,7,10 stanna-1,6 cyclodécane est donc bien du type I, et non du type II.



type I



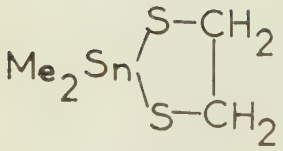
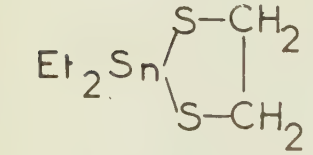
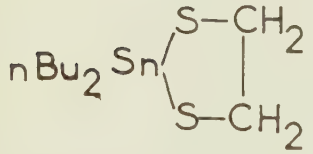
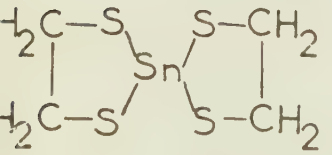
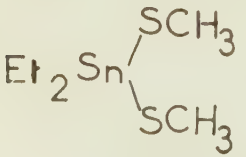
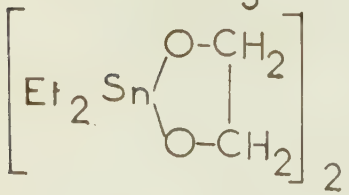
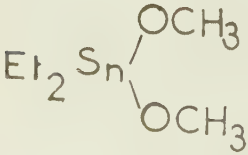
type II

PARAMETRES MÖSSBAUER.

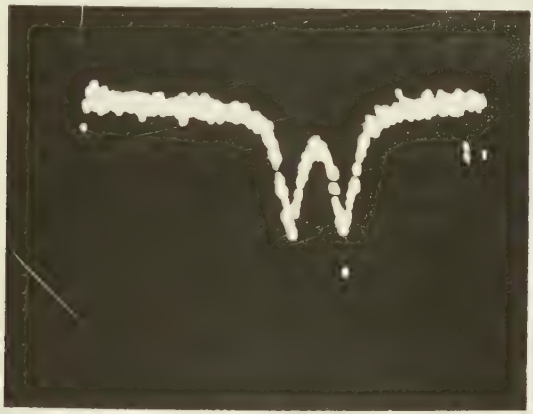
Afin de faciliter la lecture, nous avons repris dans le tableau p.136, les paramètres utiles déjà donnés par ailleurs. Nous y avons ajouté le rapport $\rho = \frac{\Delta}{\delta}$ dont nous allons montrer l'utilité.

Remarquons tout d'abord que les variations du déplacement isomérique traduisent les variations de densité électronique attendues. Le déplacement chimique positif le plus important est imposé par le groupement butyle normal qui est le groupement le plus donneur, la densité électronique au niveau du noyau d'étain augmentant dans l'ordre Me < Et < nBu. De même, pour les dérivés oxygénés le déplacement isomérique diminue par rapport à celui des dérivés soufrés, l'oxygène étant plus électronégatif que le soufre.

PARAMETRES MÖSSBAUER

	δ mm.s^{-1}	Δ mm.s^{-1}	ρ
	(source $Ba^{119m}SnO_3$)		
	1,50	2,60	1,73
	1,55	2,50	1,61
	1,70	2,30	1,35
	1,50	1,00	0,66
	1,70	2,30	1,35
	1,30	3,20	2,46
	1,20	2,60	2,16

Le terme d'interaction quadripolaire est différent de zéro pour cette série de composés, ce qui implique une répartition dissymétrique des charges de la couche de valence et traduit quantitativement la déviation du nuage électronique par rapport à la symétrie cubique. L'influence de la structure est donc évidente.



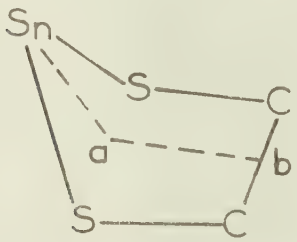
tétraéthyl-1,1,6,6 tétraoxa-2,5,7,10 cyclodécane

Les composés cycliques ont un dédoublement quadripolaire plus important que les composés homologues ouverts, ce qui résulte d'une structure géométrique contrainte, introduisant une dissymétrie plus grande des orbitales liantes et par conséquent une répartition moins symétrique des charges électroniques.

L'inégalité dans la polarité de la liaison σ étain coordinat intervient aussi dans la grandeur de Δ (3). Remarquons que, comme attendu, les coordinats qui donnent le plus grand

dédoublement sont ceux qui ont l'électronégativité la plus élevée. Nous constatons que c'est pour les dérivés oxygénés que la différence de polarité est la plus grande.

Que le composé thiaspiranique puisse présenter un dédoublement quadripolaire parait surprenant. L.M.EPSTEIN et D.K.STRAUB (4) ont expliqué que la dissymétrie est d'ordre géométrique, ce qui est confirmé par le fait que cette molécule a un moment dipolaire comme l'a montré ARBOUSOW (5), qui a fait l'attribution angulaire suivante :



$\widehat{S - Sn - S} = 100°$

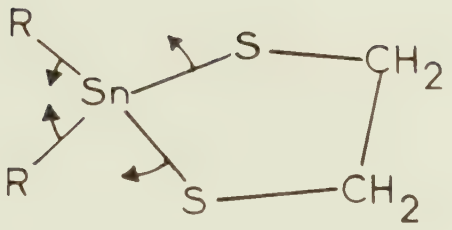
$\widehat{Sn - S - C} = 94°$

$\widehat{S - C - C} = 126°$

$\widehat{Sn\ a\ b} = 165°$

Le spectre de résonance magnétique nucléaire que nous avons fait de ce composé confirme le résultat $\widehat{Sn\ a\ b} \neq 180°$.

Notons que le cas du tétrathia-1,1,6,9 stanna-5 spiro (4-4) nonane n'infirme pas l'hypothèse suivant laquelle pour les composés de type dialcoyle-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane $\widehat{Sn\ ab} \simeq 180°$, si nous considérons qu'il se distingue de la série par le fait qu'aucune décompression stérique ne peut intervenir, comme elle intervient pour les autres composés grâce à une fermeture de l'angle R-Sn-R suivant le schéma page suivante.



Une relation a été établie entre le rapport empirique $\rho = \frac{\Delta}{\delta}$, Δ et δ définis chapitre IV, p. 96, étant exprimés dans le même système d'unité , le $mm.s^{-1}$ par exemple, et δ représentant le déplacement isomérique relatif à une source d'oxyde d'étain $^{119m}SnO_2$ qui a le même déplacement chimique que la source de stannate de baryum $^{119m}BaSnO_3$, et l'indice de coordination de l'atome d'étain par R.H.HERBER et ses collaborateurs (6).

D'après cette relation, la coordination de l'atome d'étain est égale à 4 lorsque $\rho \leqslant 1,8$. Par contre, elle est supérieure à 4 si $\rho \geqslant 2,1$. Bien que la validité de ce paramètre soit contestée et contestable, nous avons montré (7) qu'il demeure significatif lorsque une étude cristallographique a été faite, ou que tout autre moyen d'investigation apporte une présomption.

Appliquée à nos composés, cette règle nous montre que ρ est inférieur à 1,73 pour les dérivés soufrés et supérieur à 2,16 pour les composés oxygénés. N'ayant pu faire encore d'étude cristallographique, nous ne dirons pas que la coordination a une valeur déterminée, mais nous conviendrons d'une association intermoléculaire marquée pour les composés oxygénés,et nulle pour les dérivés soufrés, ceci étendant à l'état solide les résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire en solution, et par spectrométrie de masse à l'état gazeux.

SPECTROMETRIE INFRAROUGE ET RAMAN.

Les composés dialcoyle-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane ont donné lieu à une étude spectroscopique Infrarouge et Raman pour les substituants méthyle, éthyle et butyle. Si les résultats sont intéressants, ils ne sont cependant pas probants quant à la conformation du cycle. En effet, une attribution basée sur une symétrie C_{2v} avait été faite par A.FINCH, R.C.POLLER et D.STEELE (8) pour le dibutyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane, attribution reprise et étendue par G.MILLE (9) aux diméthyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane et diéthyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane. Il nous semble cependant (10), que la présence de groupements alcoyles en libre rotation abaisse la symétrie de la molécule, excepté peut-être dans le cas du dérivé diméthylé.

Selon la classe de symétrie C_s ou C_{2v} du squelette $C_2H_4S_2SnC_2$ de ces molécules, on attend respectivement entre 3000 et 200 cm^{-1} vingt et une ou dix huit fréquences infrarouges , et dans les deux cas vingt et une fréquences Raman pouvant être rattachées à des vibrations fondamentales du squelette. Le nombre de fréquences effectivement observées et pouvant être reliées à ces oscillations correspond à une symétrie C_s. Toutefois, la symétrie C_{2v} n'est pas exclue car dans la région de 1150 à 1100 cm^{-1}, où devraient se manifester les vibrations $\tau(CH_2)$ et $r(CH_2)$, inactives en infrarouge dans cette classe de symétrie, des fréquences harmoniques ou de combinaison peuvent apparaître.

MILLE a montré que la comparaison des spectres infrarouges dans les états liquide et solide ne montre pas de dédoublements systématiques de bandes d'absorption tels que ceux que l'on pourrait attendre si le squelette avait une configuration gauche.

L'étude des spectres au dessous de 200 cm^{-1} et Raman indique qu'une symétrie de type C_s est la plus raisonnable. Nous pensons poursuivre une étude dans cette voie.

Les diverses techniques modernes mises en oeuvre dans cette étude nous ont montré la différence énorme de structure existant entre des composés analogues présentant les uns une structure oxygénée, les autres une structure sulfurée. Nous avons remarqué que les premiers adoptent une structure dimère avec des associations intermoléculaires, propriétés dues à la nature des atomes d'oxygène. Les composés sulfurés quant à eux possèdent une structure monomère stéréochimiquement intéressante.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) J.C.POMMIER et J.VALADE, J.Organometal.Chem., 12 (1968), 433.
(2) M.DELMAS, J.C.MAIRE, Communication à la Société Chimique de France, Section Sud, Novembre 1971.
(3) R.V.PARISH, R.H.PLATT, J.Chem.Soc., A, (1969), 2145.
(4) L.M.EPSTEIN et D.K.STRAUB, Inorg.Chem., 4 (1955), 1511.
(5) ARBOUSOW, Bull.Soc.Chim. France (1960), 1311.
(6) R.H.HERBER, H.A.STOCKLER, W.T.REICHLE, J.Chem.Phys.,42(1965),2447
(7) M.DELMAS, J.C. MAIRE, Y.RICHARD, G.PLAZZOGNA, V.PERUZZO, G.TAGLIAVINI, J.Organometal. Chem., 30,(1971), C101.
(8) A.FINCH, R.C.POLLER,D.STEELE, Trans. Faraday Soc., 61,(1965), 2628.
(9) G.MILLE, D.E.S., Université d'Aix-Marseille, Novembre 1968.
(10) G.MILLE, M.DELMAS, G.DAVIDOVICS, J.CHOUTEAU, Communication à la Société Chimique de France, Section Marseille-Nice, Décembre 1968.

CHAPITRE VI

PREPARATIONS.

SYNTHESE DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES ETUDIES.

Nous ne préciserons dans cette partie que les remarques relatives aux difficultés que nous avons été amenés à résoudre pour appliquer les méthodes générales de préparation décrites dans la littérature (1).

Nous nous bornerons à donner le schéma réactionnel, les constantes physiques caractéristiques et l'analyse des produits que nous avons étudiés.

Ajoutons que tous nos produits ont été préparés à partir du tétrachlorure d'étain PROLABO , que nous avons toujours opéré avec des réactifs purifiés par distillation et parfaitement anhydre ainsi que les solvants.

Toutes nos synthèses ont été réalisées de façon à obtenir environ dix grammes de produit, excepté pour les produits dits de "départ" comme le tétraéthylstannane et les halogénoéthylstannane de formule $XnSnEt_{4-n}$ (avec n = 1, 2, 3). Nous avons utilisé le plus souvent un montage de capacité agréable à manipuler soit 250 cm^3. L'analyse des produits a été faite par le laboratoire de microanalyse du Département de Chimie Organique de l'Université de Provence.

Notons à ce propos que la microanalyse carbone hydrogène, ne donne dans le cas des dérivés organostanniques qu'un résultat assez approximatif du fait de la masse relativement importante du noyau d'étain par rapport à la masse molaire et surtout de ce que l'oxydation n'est jamais tout à fait complète.

Préparation du tétraéthylstannane.

Ce dérivé s'obtient aisément par synthèse magnésienne suivant le schéma :

$$4\ EtMgBr,\ 2Et_2O + SnCl_4 \xrightarrow[\text{réaction suivie d'une hydrolyse avec } NH_4Cl\ 5\%]{Et_2O} Et_4Sn + 2MgBr_2 + 2MgCl_2$$

Remarquons que le procédé par addition inversée, consistant à ajouter le tétrachlorure d'étain dans le magnésien, nous permet d'éviter le transvasement du magnésien. Une hydrolyse avec NH_4Cl à 5% nous permet, après décantation, de séparer la couche organique. Celle-ci est séchée sur sulfate de magnésium et distillée sous le vide de la trompe à eau.

Il convient d'opérer avec un excès de réactif de Grignard de 10% de façon à éviter la présence de triéthylchlorostannane.

Eb°C/mmHg : 181/760 , 65/15

Rendement : au moins égal à 60%

Analyse carbone hydrogène : théorique C% 40,9 obtenu C% 40,51
H% 8,5 H% 8,37

Préparation des méthyléthylstannanes.

Les composés du type $Et_{4-n}SnMe_n$ s'obtiennent à partir d'halogénostannanes $Et_{4-n}SnX_n$, en additionnant ces derniers à une solution du magnésien de l'iodure de méthyle

$$nMeMgI,\ 2Et_2O + Et_{4-n}SnX_n \xrightarrow{Et_2O} Et_{4-n}SnMe_n + \frac{n}{2}\,MgI_2 + \frac{n}{2}MgX_2$$

Par distillation, nous obtenons des liquides incolores purs, contrôlés par chormatographie en phase vapeur sur colonne silicone SE30.

Ces produits qui présentent un point d'ébullition assez élevé sont pourtant extrêmement volatils et doivent être conservés en tube scellé .

Eb°C/mmHg : Et_3SnMe = 49/15
Et_2SnMe_2 = 134/760
$EtSnMe_3$ = 104/760

Préparation du chlorotertiobutyldiéthylstannane et du ditertiobutyldiéthylstannane.

Le dernier composé nommé est très difficile à obtenir. En effet, lorsqu'on additionne du dichlorodiéthylstannane à une solution de magnésien du chlorure de tertiobutyle dans l'éther, si la première substitution se fait bien et conduit au premier; par contre et probablement à cause de l'encombrement créé par le premier tertiobutyle greffé, le second groupement tertiobutyle se fixe avec un rendement médiocre.

Eb°C/mmHg : $tBuClSnEt_2$ = 80/5 liquide incolore.
tBu_2SnEt_2 = 180/760 . Le produit est obtenu par chromatographie en phase vapeur, sur colonne préparative silicone S30, de la fraction de tête.

Préparation des benzyléthylstannanes.

Les halogénostannanes de formule $Et_{4-n}SnX_n$ sont ajoutés à une solution dans l'éther ou le tétrahydrofurane du magnésien de l'α bromotoluène :

$$nC_6H_5\text{-}CH_2MgBr,\ 2Et_2O + Et_{4-n}SnX_n \xrightarrow[\text{ou THF}]{Et_2O} Et_{4-n}Sn(CH_2C_6H_5)_n + \frac{n}{2}\,MgBr_2 + \frac{n}{2}MgX_2$$

Eb°C/mmHg : Et_3SnBz = 220/760
Et_2SnBz_2 = 224/20
F°C : $EtSnBz_3$ = 32.

Préparation des vinyléthylstannanes.

Nous avons utilisé une préparation voisine de celle de D.ROSENBERG et collaborateurs (3).

Le diéthyldivinylstannane a été obtenu par addition de dichlorodiéthylstannane dans le tétrahydrofurane à une solution

dans le même solvant du magnésien du bromure de vinyle.

Nous avons préparé le bromure de vinyle en traitant du dibromoéthane par la potasse alcoolique suivant la méthode décrite par P.N.KOGERMAN (4). Le bromure de vinyle a un point d'ébullition de 16°C sous 760 mmHg, et se polymérise au cours du temps.

$$CH_2Br - CH_2Br \xrightarrow[\Delta\ 60°C]{KOH/EtOH} CH \equiv CH_2Br + KBr + H_2O$$

Pour synthétiser le trivinyléthylstannane et le vinyltriéthylstannane, nous avons opéré avec du chlorure de vinyle du commerce. Le chlorure de vinyle,qui est un gaz, est dissous dans du T.H.F. à zéro degré. On fait barboter le gaz dans un récipient contenant le T.H.F. et placé sur une balance,jusqu'à ce que le poids souhaité soit atteint.

Le magnésien est réalisé en mettant initialement dans le ballon réactionnel juste assez de T.H.F. pour recouvrir le magnésium bien anhydre, et en ajoutant sous azote la solution de chlorure de vinyle placée dans une ampoule à brome. Une agitation mécanique régulière et un réfrigérant acétone carboglace sont indispensables. Nous donnons page 149 le schéma du montage utilisé. Un reflux de une heure est nécessaire pour que le magnésium soit entièrement attaqué, reflux que l'on maintiendra huit heures encore après l'addition du bromotriéthylstannane ou tribromoéthylstannane. Après une hydrolyse avec NH_4Cl à 5% conduite à la goutte et arrêtée lorsque les sels de magnésium précipitent sous forme de gros caillots hygroscopiques qui sèchent à la phase organique (5) par formation de MgX_2, $6H_2O$, on évapore le T.H.F. sur évaporateur rotatif, puis on distille.

Eb°C/mmHg : Et_3Snvy = 54/15
Et_2Snvy_2 = 170/760
$EtSnvy_3$ = 49/15

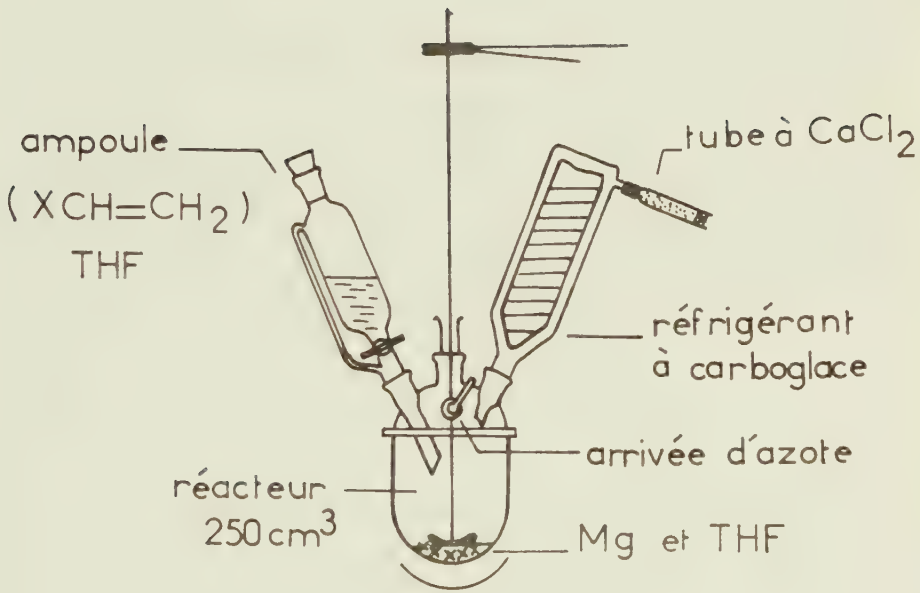


Schéma de montage pour la préparation des vinylstannanes

Préparation des polyphényléthylstannanes.

On ajoute à une solution dans le tétrahydrofurane du magnésien du bromobenzène, l'halogénostannane correspondant.

$$n\ PhMgBr,\ 2THF + Et_{4-n}SnX_n \xrightarrow{THF} Et_{4-n}SnPh_n + \frac{n}{2}\ MgBr_2 + \frac{n}{2}MgX_2$$

Notons cependant que pour cette série de composés, la pureté des produits attendus est plus grande lorsqu'on ajoute du diphényldichlorostannane ou du triphénylchlorostannane au magnésien du bromure d'éthyle pour former respectivement le diphényldiéthylstannane et le triphényléthylstannane.

Dans le cas où on utilise le magnésien du bromobenzène, on a des duplications donnant du biphényle et les additions sont parfois incomplètes. Il faut alors utiliser la C.P.V. préparative, ce qui demande un temps de préparation plus important.

Eb°C/mmHg : Et_3SnPh = 145/15 chromatographiquement pur, intégration RMN ^1H

Et_2SnPh_2 = 127/0,7 théorique C% 57,9 obtenu C% 57,68
H% 6,0 H% 6,16

F°C : $EtSnPh_3$ = 55.

Préparation des diéthylditolylstannanes et du tétraorthotolylstannane.

Les trois composés diortho, méta et paratolyldiéthylstannanes s'obtiennent en additionnant du diéthyldichlorostannane à une solution dans le tétrahydrofurane de respectivement l'ortho, le méta, et le parabromotoluène.

Le tétratolylstannane se prépare de la même façon, mais à partir du tétrachlorostannane.

Eb°C/mmHg : $(o.tolyl)_2SnEt_2$ = 150 à 154/1 .

Les composés ortho, méta et para ont pratiquement le même point d'ébullition sous des pressions aussi faibles.

F°C : $(o.tolyl)_4Sn$ = 216.

Préparations des dérivés acétyléniques vrais.

Une bibliographie importante sur les dérivés acétyléniques des composés organométalliques des groupes III à V a été collationnée par W.F.DAVIDSOHN et M.HENRY (6).

Signalons au préalable que nous avons tenté sans succès la synthèse du diéthynyldiéthylstannane par préparation du magnésien acétylénique suivant la méthode de R.H.JONES, L.SKATTEBOL et M.C.WHITING (7), qui consiste à faire barboter de l'acétylène dans une solution du magnésien du bromure d'éthyle par la réaction :

$$2\ EtMgBr + HC \equiv CH \xrightarrow{THF} BrMgC \equiv CMgBr$$
$$HC \equiv CH + BrMgC \equiv C\ MgBr \xrightarrow{THF} 2\ BrMgC \equiv CH$$

En maintenant constamment un excès d'acétylène, c'est le monomagnésien qui réagira sur le chlorure ajouté. C'est pendant l'addition du chlorure stannique que la solution change de couleur du gris noir au marron et s'épaissit en une colle indistillable.

Par contre, par la méthode à l'acétylure de scdium (8), préparé in situ en faisant passer de l'acétylène dans une solution d'amidure de sodium, nous avons pu préparer trois produits :

$$2Na + 2NH_3 \xrightarrow{\text{catalyseur}} 2NaNH_2 + H_2$$

$$\left[2Fe(NO_3)_3,\ 9H_2O + 42Na + 6NH_3 \longrightarrow 2Fe + 6Na_2NO_2 + 24NaOH + \underline{6NaNH_2} + 9H_2\right]$$

$$2NaNH_2 + HC \equiv CH \longrightarrow NaC \equiv CNa + 2NH_3$$

$$NaC \equiv CNa + HC \equiv CH \longrightarrow 2NaC \equiv CH.$$

Après avoir remplacé l'ammoniac par de l'éther, l'halogénostannane choisi est additionné avec le même solvant

$$n\ NaC \equiv CH + Et_{4-n}SnCl_n \longrightarrow Et_{4-n}Sn(C\equiv CH)_n + n\ NaCl.$$

La stabilité des produits à l'air libre diminue lorsque la substitution en groupements éthynyles augmente. Le triéthynyléthylstannane n'a pu être synthétisé faute de pouvoir l'isoler à cause de l'oxygène ou plus probablement de l'humidité de l'air. Le tétraéthynylstannane a directement été étudié en présence d'éther que l'on a chassé au maximum après avoir ajouté du tétrachlorure de carbone dans le produit brut de la réaction après filtration.

Eb°C/mmHg : $Et_3SnC{\equiv}CH$ = 44/1 liquide incolore stable à l'air.

$Et_2Sn(C{\equiv}CH)_2$ = 30/1 liquide incolore donnant un précipité blanc immédiat en présence d'air.

$Sn(C{\equiv}CH)_4$ n'a pas été distillé, le produit se décomposant dès que l'on chasse le solvant.

Notons qu'au cours de nos nombreux essais, nous n'avons pas eu à déplorer l'explosion qui est toujours à craindre dans ce type de synthèse.

Préparation du difluorodiéthylstannane.

En plaçant du diéthyldichlorostannane dans l'éther et du fluorure de sodium dans l'eau, on voit apparaitre à l'interface des deux solutions un produit blanc insoluble dans les deux phases.

$$Et_2SnCl_2 + NaF \xrightarrow[H_2O]{Et_2O} Et_2SnF_2 + 2NaCl$$

Le composé est infusible au dessous de 250°C.

Analyse C, H : théorique C% 22,4 obtenu C% 23,09
H% 4,6 H% 4,58

Préparation des chloroéthylstannanes.

Il est intéressant de préparer le diéthyldichlorostannane par une réaction de dismutation entre tétraéthylstannane et le tétrachlorostannane mis en présence stoéchiométriquement sans solvant durant trois heures à 200°C.

$$Et_4Sn + SnCl_4 \xrightarrow{\Delta} 2Et_2SnCl_2$$

Après extraction au soxlhet du produit brut par de l'éther de pétrole fraction (65°-80°), on obtient un rendement au moins égal à 90%.

Le triéthylchlorostannane et le trichloroéthylstannane s'obtiennent de la même façon en changeant les proportions, mais nous avons préféré les préparer à partir du tétrachlorostannane sur lequel nous avons additionné une ou trois molécules de bromure d'éthylmagnésien par mole.

Eb°C/mmHg : Et_3SnCl = 120/15
F°C : Et_2SnCl_2 = 86 cristallise en aiguilles blanches
Eb°C/mmHg : $EtSnCl_3$ = 196/760.

Préparation des bromoéthylstannanes.

Les produits s'obtiennent par bromations successives dans le tétrachlorure de carbone du tétraéthylstannane.

La réaction instantanée pour le monobromo, nécessite un long chauffage à reflux pour le tribromoéthylstannane. Nous avons remarqué qu'en présence de lumière vive la trisubstitution se faisait mieux.

Eb°C/mmHg : Et_3SnBr = 223/760, 105/15 liquide incolore.
F°C : Et_2SnBr_2 = 63 aiguilles blanches jaunissant au cours du temps.
Eb°C/mmHg : $EtSnBr_3$ = 108/15, 125/20 se colore en brun foncé en vieillissant.

Préparation du diéthyldiodostannane.

La réaction se fait en ajoutant directement des paillettes d'iode sur letétraéthylstannane Signalons que la réaction ne se fait pas en solution dans le tétrachlorure.

$$Et_4Sn + 2I_2 \xrightarrow[\text{au reflux}]{\Delta} Et_2SnI_2 + 2EtI \ .$$

Après avoir chassé l'iodure d'éthyle, on recristallise dans l'éther de pétrole. On a intérêt à filtrer une solution préalablement placée au frigo de façon à précipiter le maximum de produit.

F°C : Et_2SnI_2 = 43 Rendement supérieur à 70%.

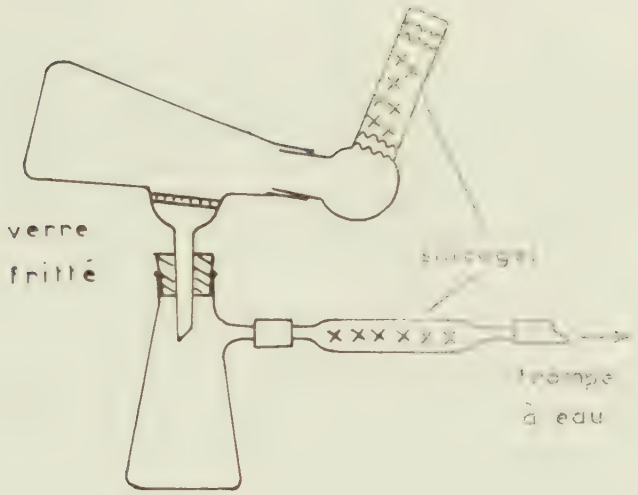
Préparation des bisdialcoylaminodiéthylstannanes.

Nous avons utilisé la méthode de K.JONES et M.F.LAPPERT (9) de transmétallation. Après avoir préparé le butyllithium par la méthode décrite par GILMAN (10), que nous avons dosé (11) en présence de chlorure de benzyle, nous avons préparé les sels de lithium des amines secondaires, auxquels nous avons ajouté du dichlorodiéthylstannane. Après filtration du LiCl, nous avons distillé sous vide les deux produits sans noter les explosions promises (12). Que ceci n'incite pas le lecteur à manipuler sans précaution ces produits.

$$BuCl + 2Li \xrightarrow{Et_2O} BuLi + 2LiBr \ .$$

Le lithium est écrasé en fineslamelles sous paraffine. La filtration se fait avec une fiole spéciale permettant de filtrer à l'abri de l'air.

$$R_2NH + BuLi \xrightarrow{Et_2O} R_2NLi + BuH.$$



Ces réactions se font dans un bain acétone carboglace. On laisse revenir à température ambiante avant la réaction

$$Et_2SnCl_2 + 2R_2NLi \xrightarrow{Et_2O} Et_2Sn(NR_2)_2 + 2LiCl$$

Ces produits sont sensibles à l'hydrolyse et doivent être conservés sous atmosphère d'azote sec.

Eb°C/mmHg : $Et_2Sn(NMe_2)_2$ = 77/0,7

$Et_2Sn(NEt_2)_2$ = 72 [illegible]

Préparation du triéthylstannane.

Nous avons utilisé la méthode classique par réduction du chloroéthylstannane par l'hydrure de lithium et d'aluminium (13)

$$Et_3SnCl \xrightarrow[Et_2O]{AlLiH_4} Et_3SnH$$

Eb°C/mmHg : Et_3SnH = 95/760

Préparation du diméthoxydiéthylstannane.

Ce composé est obtenu suivant le brevet de G.P.MACK et E.PARKER (14) d'après le schéma :

$$CH_3OH + Et_2SnCl_2 \xrightarrow{CH_3ONa} Et_2Sn(OMe)_2 + 2NaCl$$

Eb°C/mmHg : 124 à 126/3 .Ce produit sensible à l'humidité doit être conservé sous azote sec.

Préparation du ditertiobutoxydiéthylstannane.

La méthode directe de synthèse par action du tertiobutylate de sodium sur le dichlorodiéthylstannane nous a conduit à un échec. Pourtant, nous avions pris soin de distiller le tertiobutanol par chauffage à reflux sur oxyde de calcium, puis sur sodium deux fois. Il semble que cela n'ait pas été suffisant puisqu'on ne peut parler d'encombrement stérique pour expliquer cet échec, mais plutôt de la sensibilité du produit à l'hydrolyse.

Nous avons donc utilisé la méthode de transalcoxylation de J.VALADE et M.PEREYRE (15) en l'étendant à la substitution de deux groupements alcoxy.

Pour cela, nous avons préparé l'acétate de tertiobutyle par la préparation dite de COGNATE (16). Cette estérification se fait à partir de l'anhydride acétique et du tertiobutanol en

présence de chlorure de zinc favorisant la rupture alcoyle, ol.

La réaction de transalcoxylation se fait si l'ester introduit, déplace par un point d'ébullition plus élevé celui résultant du groupement alcoxy à substituer. Par exemple, en mélangeant le diméthoxydiéthylstannane avec de l'acétate de tertiobutyle (Eb°C/mmHg = 97/760), l'acétate de méthyle a été déplacé (Eb°C/mmHg : 57/760).

$$Et_2Sn(OMe)_2 + 2CH_3COOtBu \longrightarrow Et_2Sn(OtBu)_2 + 2CH_3COOMe$$

Eb°C/mmHg : $Et_2Sn(OtBu)_2$ = 54/0,25 produit facilement hydrolysable.

Analyse C, H : théorique C% 44,6 obtenu C% 45,32
H% 8,66 H% 8,59

Préparation du tétraéthyl-1,1,6,6 tétraoxa-2,5,7,10 distanna-1,6 cyclodécane.

Lorsque nous avons réalisé cette synthèse, nous pensions préparer le monomère, c'est-à-dire le diéthyl-1,1,dioxa-2,5 stanna-1 cyclopentane.

La méthode est analogue à celle utilisée par J.C.POMMIER et J.VALADE (17) pour préparer l'homologue dibutylé.

La réaction de transalcoxylation est faite à partir du diméthoxydiéthylstannane sur lequel on fait réagir le glycol, dans l'éther. La substitution se fait car le produit final est peu soluble dans l'éther.

$$Et_2SnOMe_2 + HOCH_2CH_2OH \xrightarrow{Et_2O} \frac{1}{2}\ Et_2Sn\begin{matrix}\diagup OCH_2CH_2O\diagdown \\ \diagdown OCH_2CH_2O\diagup\end{matrix}SnEt_2 + 2MeOH$$

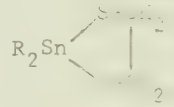
F°C : le produit fume dès 230°C, mais ne fond pas jusqu'à 250°C

Analyse C, H : théorique C% 30,4 obtenu C% 30,5
H% 5,91 H% 5,85

Spectre infrarouge : bande SnO à 1075 cm^{-1}.

Préparation des dialcoyl-1,1dithia-2,5 stanna-1 cyclopentane.

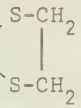
Nous avons employé la méthode décrite par R.C.POLLER et J.A.SPILLMAN (18) dont le schéma réactionnel est le suivant :

$$R_2SnCl_2 + HSCH_2CH_2SH \xrightarrow{EtONa} R_2Sn\begin{  } + 2NaCl$$

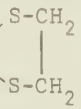
Après filtration pour éliminer le chlorure de sodium et évaporation de l'éthanol sous vide, les produits ont été recristallisés dans le méthanol ou le benzène.

Il nous a fallu préparer du diméthyldichlorostannane et du dibutyldichlorostannane suivant les méthodes classiques (1).

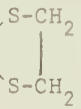
La réaction entreprise avec le tétrachlorostannane doit être laissée au reflux plus longtemps que lorsqu'on introduit un seul cycle.

F°C : $Me_2Sn\begin{  }$ = 82.

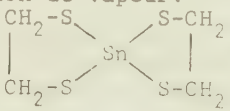
Analyse C, H : théorique C% 20 obtenu C% 19,37
H 4,17 H% 4,23

F°C : $Et_2Sn\begin{  }$ = 111

Analyse C, H : théorique C% 26 obtenu C% 25,99
H% 5,20 H% 5,39

F°C : $Bu_2Sn\begin{  }$ = 59

La masse molaire de ce composé a été déterminée par osmométrie à tension de vapeur.

F°C :  = 181.

Préparation du diméthylthiodiéthylstannane.

Nous avons trouvé les méthodes de la littérature bien compliquées pour préparer ce type de composé (19) (20) et nous avons préféré procéder en utilisant une méthode analogue à celle employée pour les dérivés cycliques.

Après addition de dichlorodiéthylstannane à une solution de méthylate de sodium dans le méthanol, où nous avons fait barboter du méthanethiol, nous avons évaporé le méthanol et séparé le produit par décantation,sous forme d'une huile lourde que nous avons distillée sous vide.

$$Et_2SnCl_2 + 2CH_3SH \xrightarrow{MeONa} Et_2Sn(SCH_3)_2 + 2NaCl.$$

Eb°C/mmHg : $Et_2Sn(SCH_3)_2$ = 62/0,25.

Préparation du dioxinate de diéthylétain.

A une solution de 8-hydroxyquinoline dans le méthanolate de sodium, on ajoute du diéthyldichlorostannane (21) :

$$Et_2SnCl_2 + 2 \text{ (8-hydroxyquinoline)} \xrightarrow{MeONa} Et_2SnOX_2 + 2NaCl$$

F°C : Et_2SnOx_2 = 145, les cristaux sont de couleur jaune.

Ox = (8-oxyquinoline)

BIBLIOGRAPHIE.

(1) J.G.A.LUIJTEN et G.JM.VAN DER KERK "Investigations in the field of organotin chemistry" Tin Research Institute, Greenford, 1955.
(2) L.VERDONCK,G.P.VAN DER KELEN, J.Organometal.Chem. 5 (1966), 532.
(3) S.D.ROSENBERG, A.J.GIBBONS, H.E.RAMSDEN, J.Amer.Chem.Soc., 79 (1957), 2137.
(4) P.N.KOGERMAN, J.Amer.Chem.Soc., 52 (1930), 5062.
(5) D.SEYFERTH, "Organic synthese" collective volume 4 (1963), 475.
(6) W.E.DAVIDSOHN et M.HENRY,Chem.Reviews 67 (1967), 73.
(7) R.H.JONES, L.SKATTEBOL et M.C.WHITING, J.Chem.Soc. (1956),4765.
(8) H.JENKNER, German Patent, 1, 152, 106 (1963), Chem.Abstr.60 (1964), 552b.
(9) K.JONES et M.F.LAPPERT, Organometal.Chem.Rev., 1 (1966), 67.
(10) H.GILMAN, J.Amer.Chem.Soc., 71 (1949), 1499.
(11) H.GILMAN, A.H.HAUBEIN, J.Amer.Chem.Soc., 66 (1944), 1515.
(12) E.W.RANDALL, C.H.YODER et J.J.ZUCKERMAN, Inorg.Nucl.Chem.Letters (1967), 105.
(13) J.G.M.VAN DER KERK et J.G.A.LUIJTEN, J.Appl.Chem., 7 (1957), 366.
(14) G.P.MACK et E.PARKER, U.S.Patent 2700675, Chem.Abstr.50 (1966) 397.
(15) J.VALADE et M.PEREYRE, C.R.Acad.Sci. Paris, 254 (1962), 3693.
(16) A.I.VOGEL, "A text book Pratical organic Chemistry", third ed. (1956), 384, Longmans Ed.
(17) J.C.POMMIER et J.VALADE, J.Organometal.Chem., 12 (1968), 433.
(18) R.C.POLLER et J.A.SPILLMAN, J.Chem.Soc. (A) (1966), 958.
(19) E.W.ABEL et D.B.BRADY, J.Chem.Soc. (1965), 1192.
(20) E.V.VAN DEN BERGHE, D.F.VAN DE VONDEL et G.P. VAN DER KELEN, Inorg.Chem.Acta (1967), 97.
(21) K.KAWAKAMI et R.OKAWARA, J.Organometal.Chem. 6 (1966), 249.

- TABLE DES MATIERES -

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES PROTONS.... 3

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES PROTONS 5

TABLEAU DES RESULTATS 15

DEPLACEMENT CHIMIQUE INTERNE ET ELECTRONEGATIVITE 17

CONSTANTES DE COUPLAGE J_{AB} 31

CONSTANTES DE COUPLAGE ETAIN PROTON $J^{119,117}SnCH_3$ *et* $J^{119,117}SnCH_2$..... 31

COMPARAISON DES ETHYLPHENYLSTANNANES ET ETHYLBENZYL-STANNANES 37

CONSTANTES DE COUPLAGE ETAIN PROTON A TRAVERS UN HETERO-ATOME 38

COMPOSES ACETYLENIQUES VRAIS 43

BIBLIOGRAPHIE 44

CHAPITRE II : DEPLACEMENTS CHIMIQUES DU NOYAU D'ETAIN 119 PAR DECOUPLAGE HETERONUCLEAIRE 45

ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU NOYAU D'E-TAIN 119..... 47

PARAMETRE RMN ^{119}Sn 51

DOMAINE DE VARIATION DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES 52

COMPOSES DU TYPE X_nSnEt_{4-n}..... 53

COMPOSES DE TYPE R_nSnEt_{4-n} 58

Additivité des effets des substituants 61

Nature de cette additivité 61

Cas de R = Me 62

Comparaison des blindages relatifs alcènes, alcynes. 65

COMPOSES PRESENTANT EN α DE L'ATOME D'ETAIN LES HETERO-ATOMES AZOTE, OXYGENE, SOUFRE 66

BIBLIOGRAPHIE 71

CHAPITRE III : COUPLAGES HETERONUCLEAIRES ^{n}J DANS LES DERIVES AROMATIQUES DE L'ETAIN 73

COUPLAGES HETERONUCLEAIRES ^{n}J ETAIN PROTON, DANS LES DERIVES AROMATIQUES DE L'ETAIN 75

ANALYSE DES SPECTRES A 60 MHz 79

INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DE L'ATOME D'ETAIN SUR LA CONSTANTE DE COUPLAGE A LONGUE DISTANCE 80

NATURE DU COUPLAGE 82

CHAPITRE IV : SPECTROMETRIE MOSSBAUER 87

LA SPECTROMETRIE MOSSBAUER ET L'APPAREILLAGE UTILISE. 89

ASPECT DES SPECTRES 96

RESULTATS..... 99

DESCRIPTION DES PARAMETRES 103

Le déplacement isomérique 103

Terme d'interaction quadripolaire 105

EVOLUTION DE δ DEPLACEMENT ISOMERIQUE POUR LES ETHYLSTANNANES SUBSTITUES 109

Cas des halogénoéthylstannanes 109

Cas des composés R_nSnEt_{4-n} 112

CAS DES COMPOSES PRESENTANT EN α DE L'ATOME D'ETAIN LES HETEROATOMES : AZOTE, OXYGENE, SOUFRE 115

EVOLUTION DE L'INTERACTION QUADRIPOLAIRE 117

BIBLIOGRAPHIE 121

CHAPITRE V : OXA ET THIA-CYCLOSTANNANES 123

ETUDE COMPARATIVE DE LA STRUCTURE D'OXA ET THIACYCLOSTANNANES 125

DETERMINATION DE LA COMPLEXITE DES MOLECULES 125

Osmométrie à tension de vapeur 125

Spectrométrie de masse 126

SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE ^1H 127
PARAMETRES RMN ^1H A 60 MHz 128
RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE L'ETAIN 119 132
PARAMETRES MOSSBAUER 135
SPECTROMETRIE INFRAROUGE ET RAMAN 140
BIBLIOGRAPHIE 142

CHAPITRE VI : PREPARATION 143

SYNTHESE DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES ETUDIES 145
Préparation du tétraéthylstannane 145
Préparation des méthyléthylstannanes 146
Préparation du chlorotertiobutyldiéthylstannane et du ditertiobutyldiéthylstannane 147
Préparation des benzyléthylstannanes 147
Préparation des vinyléthylstannanes 148
Préparation des polyphényléthylstannanes 150
Préparation des diéthylditolylstannanes et du tétraorthotolylstannane 150
Préparation des dérivés acétyléniques vrais 151
Préparation du difluorodiéthylstannane 152
Préparation des chloroéthylstannanes 153
Préparation des bromoéthylstannanes 153
Préparation du diéthyldiodostannane 154
Préparation des bisdialcoylaminodiéthylstannanes 154
Préparation du triéthylstannane 156
Préparation du diméthoxydiéthylstannane 156
Préparation du ditertiobutoxydiéthylstannane 157
Préparation du tétraéthyl-1,1,6,6 tétraoxa-2,5,7, 10 distanna -1,6 cyclodécane 157
Préparation des dialcoyl-1,1 dithia-2,5 stanna-1 cyclopentanes 158
Préparation du diméthyl[illegible]stannane 159
BIBLIOGRAPHIE 161

"Vu et Permis d'Imprimer
Marseille, le 4 Juillet 1972
Le Président de l'Université
de Provence,
F.BOREL".